Tabelle der Atomgewichte.

Aluminium	Al	27.1	Neodym	Nd	143.6
Antimon	Sb	120	Nickel	Ni	58.7
Argon	A	40	Niobium	Nb	94
Arsen	As	75	Osmium	Os	191
Baryum	Ba	137.4	Palladium	Pd	106
Beryllium	Be	9.1	Phosphor	P	31.0
Blei	Pb	206.9	Platin	Pt	194.8
Bor	B	11.0	Praseodym	Pr	140.5
Brom	Br	79.96	Quecksilber	Hg	200.3
Cadmium	Cd	112.4	Rhodium	Rh	103.0
Caesium	Cs	133	Rubidium	Rb	85.4
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	101.7
Cerium	Ce	140	Samarium	Sa	150
Chlor	Cl	35.45	Sauerstoff	O	16.00
Chrom	Cr	52.1	Scandium	Sc	44.1
Eisen	Fe	56.0	Schwefel	S	32.06
Erbium (?)	Er	166	Selen	Se	79.1
Fluor	F	19	Silber	Ag	107.93
Gadolinium	Gd	156.4	Silicium	Si	28.4
Gallium	Ga	70	Stickstoff	N	14.04
Germanium	Ge	72	Strontium	Sr	87.6
Gold	Au	197.2	Tantal	Ta	183
Helium	He	4	Tellur	Te	127
Indium	In	114	Thallium	Tl	204.1
Iridium	Ir	193.0	Thorium	Th	232.5
Jod	J	126.85	Titan	Ti	48.1
Kalium	K	39.15	Uran	U	239.5
Kobalt	Co	59.0	Vanadin	V	51.2
Kohlenstoff	C	12.00	Wasserstoff	H	1.01
Krypton	Kr	59 ?	Wismuth	Bi	208.5
Kupfer	Cu	63.6	Wolfram	W	184
Lanthan	La	139	Xenon	X	?
Lithium	Li	7.03	Ytterbium	Yb	173
Magnesium	Mg	24.36	Yttrium	Y	89
Mangan	Mn	55.0	Zink	Zn	65.4
Molybdän	Mo	96.0	Zinn	Sn	118.5
[illegible]	Na	23.05	Zirconium	Zr	90.7

Presented to the Library
of the University of Michigan
by
Mr. Emerson Davis
515 Cass Avenue.
Detroit -

June 2, 1902

Chemisches Praktikum.

Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage

von

Dr. R. Abegg und **Dr. W. Herz**

Prof., Abteilungsvorsteher — Assistent

am Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Breslau.

Mit 3 Tabellen im Buchdeckel.

Göttingen
Vandenhoeck und Ruprecht
1900.

Herrn

Geheimrat Professor Dr. Ladenburg

widmen diese Blätter

die Verfasser.

Vorwort.

Unter der übergrossen Zahl chemischer Leitfaden für den Anfänger-Unterricht fehlt unseres Erachtens bisher noch völlig ein solcher, der auf moderner physikalisch-chemischer Grundlage aufgebaut ist.

Die Einfügung einzelner Kapitel modern-theoretischen Inhalts bei im übrigen altgewohnter Darstellungsweise erscheint uns als eine halbe Massregel, die den Zweck der modernen Theorieen verfehlt. Der Wert dieser letzteren für die anorganische Chemie ist offenbar der, die infolge der Mannigfaltigkeit der Elemente verwirrend grosse Zahl von Erscheinungen aus einheitlichen Gesichtspunkten zu überblicken, während sonst das Gedächtnismaterial für den Anfänger erdrückend wird. Diesen Zweck halten wir nur dadurch für erreichbar, dass auch die moderne Ausdrucksweise durchgängig zur Verwendung kommt. Die umfassende Anwendbarkeit der Dissociationstheorie und des Massenwirkungsgesetzes für die analytische Chemie ist durch Ostwald in seinen „Wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie“ in glänzender Weise dargethan worden; dass die Einführung der Theorieen schon in den ersten Unterricht nur förderlich wirkt und ohne Schwierigkeit erfolgt, hat uns unsere Thätigkeit am Breslauer Institut gelehrt, und ist uns auch von auswärtigen Fachgenossen bestätigt worden.

Von den Ostwaldschen „Grundlagen“ unterscheidet sich

dieses Praktikum infolge seines anderen Zweckes wesentlich dadurch, dass die quantitative Analyse nicht berücksichtigt ist; erheblich eingehender dagegen wurden die qualitativen Reactionen behandelt, unter denen der Kundige auch hie und da Neues finden dürfte. Bei der Vorschrift des Analysenganges haben wir uns vielfach die zweckmässige Anordnung der Tabellen von Wallach zum Muster genommen, dagegen neu eingeführt einen systematischen Trennungsgang der Säuren.

Ausserdem finden sich präparative Aufgaben zur Einführung in die Laboratoriumsarbeit; einen grossen Teil derselben verdanken wir der früheren Thätigkeit des Herrn Professor Dr. F. W. Küster am hiesigen Institute.

Wir haben uns bemüht, alle theoretischen Ausführungen durch Versuche zu belegen, deren Anstellung ohne weitere Anweisungen ersichtlich ist. Der Mangel solcher sowie die Knappheit der Vorschriften des Analysenganges sollen einerseits dem Schüler Gelegenheit geben, sein selbstständiges Denken zu üben und zu bethätigen, andererseits beabsichtigen wir keineswegs, die mündliche Unterrichtsthätigkeit des Lehrers überflüssig zu machen.

Breslau, im Januar 1900.

Die Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Präparative Arbeiten.

Anfertigung der Spritzflasche.

Die Spritzflasche dient dazu, das destillierte Wasser entweder sparsam in feinem scharfen oder reichlich in dickem weichen Strahle je nach Bedarf auszugeben, und gleichzeitig das Wasser vor der Verunreinigung durch hineinfallende Teilchen zu schützen.

Zur Herstellung benutzt man einen runden oder konischen (Erlenmeyerschen) Stehkolben aus dünnwandigem Glase (welches das Erhitzen über einer Flamme gestattet) von etwa $^1/_2$ bis 1 Liter Inhalt.

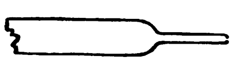
Eine Glasröhre von etwa der $1^1/_2$fachen Länge der Kolbenhöhe (von Boden bis Halsrand gerechnet) wird von einem längeren Stück der Röhre mittels einer scharfen Feile abgeschnitten: man fasst die Röhre mit der linken Hand so, dass ihr Zeigefinger unter den zu führenden Schnitt kommt. Dem Finger gegenüber legt man mit der rechten Hand scharfkantig die Feile an die Röhre und macht einen kurzen Riss, indem man mit der Linken die Röhre ein wenig linksherum dreht und gleichzeitig mit der Rechten die Feile unter mässigem Druck in langem, schnellem Zug nach rechts zieht. Das geritzte Rohr fasst man mit beiden Händen, Daumen gegeneinander, so dass die geritzte Stelle der Röhrenwand zwischen beiden Daumen und ihnen gegenüber liegt, worauf man die Röhre mit schwachem Druck gegen die Daumen auseinanderzieht. Die beiden scharfen Ränder der Röhre schmilzt man nunmehr rund, indem man jedes der Enden unter Drehen der Röhre um ihre Axe in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme so lange hält, bis die Flamme sich gelb färbt.

Man stellt dann die Röhre in den Kolben, markiert (durch Anrussen an einer leuchtenden Flamme) einen 2—3 Finger breit über dem Kolbenhals gelegenen Punkt derselben, und bringt dann die Röhre so in eine flache Gasflamme (z. B. eines leuchtenden Schnitt- oder Zweilochbrenners), dass ein möglichst langer Teil der Röhre erhitzt wird und der markierte Punkt in der Flammenmitte liegt. Die Röhre wird nun solange um ihre Axe gedreht, in jeder Hand ein Ende, bis sie

glühend und weich geworden ist, dann ausserhalb der Flamme soweit gebogen, dass ihre Teile etwa einen halben rechten Winkel bilden.

Ebenso wird ein zweites Stück Röhre behandelt, welches um die Höhe des Kolbens, minus ca. 3 cm, kürzer als das erste Rohr ist. Es wird etwa in seiner Mitte und zu einem Winkel gebogen, der das Supplement des vorigen ist.

Man versieht den Kolben mit einem weichen gepressten, gut passenden Kork- oder Gummistopfen, bohrt mit Hülfe eines Korkbohrers, dessen äusserer Durchmesser knapp der äusseren Röhrenweite gleichkommt, symmetrisch zwei Löcher möglich parallel der Axe des Stopfens (bei Gummistopfen unter Befeuchtung des Bohrers mit Natronlauge), spült die Löcher und Röhren mit destilliertem Wasser, setzt den Stopfen auf den Kolben und steckt die Glasröhren, die längere bis nahe zum Kolben-Boden, die kürzere mit der unteren Stopfenfläche abschneidend in den Stopfen. An das schräg nach unten zeigende Ende der längeren Röhre setzt man mittels eines Stückes gutpassenden Gummischlauchs eine Glasspitze, die man aus einem kleinen Stück der zu den anderen Rohren benutzten Glasröhre durch Ausziehen, nach Erweichen, in der Bunsenflamme so herstellt, dass die Öffnung ca $1/2$ mm weit wird und die Glaswände möglichst allmählich sich zur Spitze verengen, also



nicht so,



sondern so.

Die schlechte Spitzenform bedingt beim Ausblasen des Wassers ein Anstossen desselben an der plötzlichen Verengung zur Spitze und eine unnötig starke Reibung im engen Teil, die das Hervorbringen eines scharfen Strahles sehr erschwert.

Man benutzt die mit Wasser gefüllte Spritzflasche entweder zur Erzeugung des feinen Spitzenstrahls, indem man mit dem Munde in das kurze nach oben gerichtete Rohr bläst, oder zum Giessen des Wassers aus letzterem Rohr, wozu die Flasche mit dem Boden nach oben gekehrt wird.

1. Darstellung von Wasserstoff.

At. Gew. H = 1.008. Mol. Gew. H_2 = 2.016. 1 Mol = 2.016 Gramm.

Wasserstoff erhält man durch Einwirkung unedler (leicht in Verbindungen überführbarer) Metalle, wie Aluminium, Magnesium, Zink, Eisen etc. auf Säuren, das sind Wasserstoffverbindungen, die den Wasserstoff in besonderer Form enthalten, nämlich als positiv

elektrisch geladene „*Ionen*“ $H^{\cdot}$ (s. S. 38). [Der Ionenzustand soll durch Beifügung des $^{\cdot}$ resp. $'$ Zeichens für positive resp. negative Ladung zu der chemischen Formel des Ions bezeichnet werden, also das Wasserstoff-Ion als $H^{\cdot}$.] Bei der Wasserstoffentwicklung gehen die Metallatome als Ionen in Lösung, indem sie die freiwerdenden Ladungen der $H^{\cdot}$-Ionen übernehmen.

Die Bildung von Wasserstoffgas durch Metalle aus Wasserstoff-Ionen erfolgt um so stärker, 1) je mehr $H^{\cdot}$-Ionen in der Volumeinheit enthalten sind, und 2) je mehr die Neigung des Metalls zur Ionenladung (*Elektroaffinität*, s. S. 34) diejenige des Wasserstoffs übertrifft.

ad 1) Starke Säuren (Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Schwefelsäure etc.) sind solche, welche viel $H^{\cdot}$-Ionen, schwache (Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure, Cyanwasserstoff, schweflige Säure, *Wasser* [sehr schwach]) solche, die wenig $H^{\cdot}$-Ionen in der Volumeinheit enthalten; starke Säuren kann man also schwächen, indem man ihre Lösungen verdünnt.

Ionen transportieren durch ihre Bewegung Elektricität. Taucht man in eine Lösung eine negativ geladene Elektrode (*Kathode*) und eine ebensolche positive (*Anode*), so bewegen sich infolge der elektrischen Anziehung die (positiv geladenen) Kationen zur (—) -Kathode, die negativen Anionen zur (+)-Anode. Die Ionen werden an den Elektroden ihrer Ladung beraubt und scheiden sich in molekularem Zustande aus (*Elektrolyse*), wenn die Spannung der Elektroden genügt, die Affinität der Ionen zu ihrer Ladung (Elektroaffinität) zu überwinden.

In reinem Wasser, welches fast keine Ionen enthält, kommt kein merklicher elektrischer Strom zu Stande; setzt man eine schwache Säure hinzu, so wird die elektrische Leitfähigkeit merklich; erhöht man die Zahl der Ionen durch Zusatz starker Säuren, so steigt die Leitfähigkeit entsprechend der wachsenden Ionenkoncentration, wie durch den Ausschlag eines Galvanoskops leicht nachzuweisen ist.

ad 2) Metalle von sehr grosser Elektroaffinität, wie Kalium, Natrium, Magnesium, vermögen auch aus sehr schwachen Säuren, wie Wasser, Wasserstoff zu entwickeln.

Man stellt Wasserstoff aus *Zink* oder *Eisen* und *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* dar:

$$2\,H^{\cdot} + Zn = H_2 + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Der aus Eisen erhaltene Wasserstoff riecht nach Kohlenwasserstoffen, die der Verunreinigung des Eisens mit Kohlenstoff entstammen.

Aus der Gasentwicklungsflasche wird der Gasstrom zur Entfernung der mitgerissenen sauren Flüssigkeitsnebel durch eine Flasche mit Wasser, oder durch ein mit Watte gefülltes Rohr geleitet. Ob alle Luft aus den Gefässen durch Wasserstoff verdrängt ist, prüft man durch Einströmenlassen des Gases in ein mit der Öffnung nach unten (weil 1 Volum Wasserstoff 14.4 mal so leicht wie 1 Volum Luft ist) gekehrtes Reagensglas. Öffnet man das mit dem Daumen verschlossene Glas über einer Flamme, so zeigt die Entzündung mit schwachem Puffen und langsames Abbrennen die Reinheit des Wasserstoffs an, plötzliches Hineinschlagen der Flamme mit pfeifendem oder knallendem Geräusch beweist Vorhandensein beigemengter Luft. Ehe das Gas luftfrei ist, entferne man zur Verhütung von Explosionen die Flammen!

Wasserstoff verbrennt in Luft mit deren Sauerstoff zu Wasser:

$$H_2 + O = H_2O.$$

Die Entstehung von Wasser aus verbrennendem Wasserstoff erkennt man an dem Wasserbeschlag eines kalten über die Flamme gehaltenen Gegenstandes, an dem der Wasserdampf sich zu Flüssigkeitstropfen kondensiert.

Die Wasserstoffentwicklung hört auf, wenn entweder das Metall oder die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure verbraucht sind. Die Lösung enthält dann ausser den unverändert gebliebenen negativen Ionen der Säure (Anionen) die neugebildeten positiven Ionen (Kationen) des Metalls.

Solche Kombinationen von Metall-(Kat-)ionen und Säure-(An-)ionen heissen Salze. Salze sind also Verbindungen von Kationen und Anionen.

Das gelöste Zink- oder Eisen-Salz erhält man aus der Lösung durch Verdampfen des Wassers. Man erhitzt längere Zeit nahe zum Sieden, bis soviel Wasser verdampft ist, dass die Lösung Krystalle abscheidet, lässt erkalten und saugt die Krystalle von der darüber stehenden Mutterlauge ab, die man von Neuem bis zur Krystallisation eindampfen kann. Die Gegenwart von $Zn^{\cdot\cdot}$- (resp. $Fe^{\cdot\cdot}$-) Ionen in der Lösung dieses Salzes kann man mit einer seiner Reactionen (s. S. 56 resp. 58) erkennen.

Zum Absaugen bedient man sich folgender Vorrichtung: Eine Flasche mit einem seitlichen Ansatzrohr (Saugflasche) wird durch einen durchbohrten Korken verschlossen, durch welchen die Röhre eines Trichters führt. In den Trichter legt man ein „Saugplättchen", welches

mit einer gleich grossen und einer etwas grösseren Scheibe Filterpapier bedeckt wird. Nachdem das Filterpapier mit destilliertem Wasser befeuchtet worden ist, wird das Ansatzrohr der Saugflasche durch einen Schlauch mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt. Hierdurch wird zuerst das Filterpapier fest auf die Saugplatte angepresst und dann in der Flasche ein luftverdünnter Raum erzeugt. Giesst man nun die Mutterlauge mit den Krystallen in den Trichter, so bleiben die Krystalle auf der Saugplatte zurück, während die Flüssigkeit sehr schnell hindurchläuft, weil der Überdruck der Atmosphäre die Geschwindigkeit erhöht. Um die zurückbleibenden Krystalle zu reinigen, werden sie gewaschen, indem man sie mit kleinen Mengen Wasser übergiesst und das Wasser möglichst gut absaugen lässt, ehe man weiteres hinzufügt. Die gewaschenen Krystalle werden vom Filter genommen und zwischen Filtrierpapier durch Pressen lufttrocken gemacht.

Häufig wird auch zur Trennung von festen und flüssigen Stoffen die einfache Filtration ohne Benutzung einer Saugflasche angewendet, indem man die Flüssigkeit durch ein Papierfilter giesst. Man stellt ein Filter her, indem man aus Filtrierpapier ein Quadrat schneidet, dasselbe dreimal auf je einer Symmetrielinie der Papierfläche faltet und schliesslich einen Achtel Kreis mit der kürzeren Seite als Radius ausschneidet. Das Filter muss stets kleiner sein als der Trichter, damit man bis zum oberen Rand des Filters den durch Kapillarkräfte leicht hochgezogenen festen Inhalt gut auswaschen kann. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit Wasser angefeuchtet und glatt an die Trichterwand angedrückt, indem die eine Hälfte des Filters aus drei, die andere aus einer Papierlage besteht.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel Kilogramm Eisen sind erforderlich, um einen Luftballon von 10 Kubikmetern Inhalt bei 0° und 760 mm Quecksilber-Barometerdruck mit Wasserstoff zu füllen?

$$2\,H^{\cdot} + Fe = H_2 + Fe^{\cdot\cdot}.$$

1 Molekulargewicht in Grammen oder 1 „Mol“ jedes Gases erfüllt bei 0° und 760 mm Druck („Normalbedingungen“) den Raum von **22.4** Litern (bei Zimmertemperatur und Normaldruck ca. 24 Liter). 1 Mol Wasserstoff (H_2) = 22.4 Liter = 0.0224 Kubikmeter entsteht aus 1 Atom Eisen (Fe) = 56 Gramm = 0.056 Kilogramm; also werden 10 Kubikmeter Wasserstoff von $0.056 \cdot \frac{10}{0.0224}$ (= ca. 25) Kilogramm Eisen geliefert.

2. Neutralisation einer Säure durch Basen.

Die Neutralisation einer Säure heisst ihre Überführung in ein Salz. Da die Säuren ihre sauren Eigenschaften der Anwesenheit des Wasserstoffs als Ion verdanken, so werden sie neutralisiert, wenn man ihr Wassserstoff-Ion in den unelektrischen Zustand überführt.

Dies geschieht entweder mittels Substitution des H˙-Ions durch ein anderes Kation (Metall), wobei das entladene Wasserstoff-Ion unelektrisch als Gas auftritt (s. Nr. 1), oder mittels Kombination des H˙-Ions mit einem solchen (negativen) Anion, welches mit ihm eine unelektrische („undissociierte") Verbindung liefert.

Das häufigste und wichtigste Anion dieser Art ist das Hydroxyl OH′, welches mit H˙ nach der Gleichung

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O$$

elektrisch neutrales Wasser liefert.

Hydroxyl-Ionen enthaltende Verbindungen nennt man Basen oder Hydroxyde. Starke Basen sind solche, welche viel Hydroxyl-Ionen bilden, d. h. Hydroxyde, die in Lösung fast völlig in ein Kation und Hydroxyl-Anionen dissociiert sind; dies ist der Fall bei den Hydroxyden der stärkst elektroaffinen Metalle: Kalium, Natrium, Lithium, Baryum; schwache, d. h. wenig OH′-Ionen abspaltende Basen sind Ammoniumhydroxyd und die meist schwerlöslichen Hydroxyde der weniger elektroaffinen Metalle.

OH′-Ionen besitzen u. a. die Eigenschaft, gerötetes Lakmus (Papier oder Tinktur) blau, farblose Phenolphtaleïnlösung rot, farblose Nitrophenollösung gelb zu färben, wodurch ihre Gegenwart scharf nachweisbar ist („basische" oder „alkalische" Reaction).

H˙-Ionen färben umgekehrt blaues Lakmus rot und entfärben rote Phenolphtaleïn- und gelbe Nitrophenollösung („saure" Reaction).

Zur Neutralisation von Salzsäure mittels Natriumhydroxyd nach der Gleichung

$$\underbrace{H^{\cdot} + Cl'}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{Na^{\cdot} + OH'}_{\text{Natriumhydroxyd}} = H_2O + \underbrace{Na^{\cdot} + Cl'}_{\text{Chlornatrium}}$$

oder, da Na˙ und Cl′ unverändert als Ionen bestehen bleiben, einfacher:

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O \text{ *)}$$

setzt man der Säure einen Tropfen Lakmus zu und bringt

*) s. S 34.

durch allmählichen Zusatz (zuletzt tropfenweise!) von Natriumhydroxydlösung (Natronlauge) den Umschlag der roten (sauren) Farbe in die violette (neutrale) Übergangsfarbe hervor, die durch einen weiteren Tropfen der Hydroxydlösung blau (alkalisch) wird.

Unvollkommene Neutralisation kann auch durch den sauren Geschmack noch vorhandener $H^{\cdot}$- oder den laugenhaften noch vorhandener OH'-Ionen erkannt werden. Eine vollkommen neutrale Lösung schmeckt rein salzig.

Durch Abdampfen des Wassers aus der neutralen Lösung erhält man das durch Verbindung von $Na^{\cdot}$ und Cl'-Ionen sich bildende Natriumchlorid (Kochsalz) $NaCl$ in fester Form.

Von dem unveränderten Vorhandensein der Natrium- und der Chlor-Ionen sowohl in der neutralisierten Lösung, wie in der Lösung der Säure resp. Base überzeugt man sich leicht durch die gleichen Reactionen ($Na^{\cdot}$ s. S. 48; Cl' s. S. 82) in der neutralen und nichtneutralen Lösung.

Säuren sind Verbindungen, welche in Lösung Wasserstoff-Ionen bilden, Basen solche, die Hydroxyl-Ionen bilden, Salze sind alle übrigen Ionen-bildenden Verbindungen.

Alle heissen Elektrolyte, weil ihre Ionenbestandteile durch elektrische Anziehungen von einander getrennt werden können.

---

3. Darstellung von metallischem Kupfer aus Kupfersalzen durch metallisches Eisen.

In den ersten Beispielen ist dargethan worden, dass die $H^{\cdot}$-Ionen der Säuren bei Einwirkung unedler Metalle ihre elektrischen Ladungen an die Metalle abgeben, die als Metallionen in Lösung gehen, während der Wasserstoff als unelektrisches Gas entweicht. In derselben Weise können auch Metalle auf Metallionen einwirken, wenn die Neigung des einwirkenden Metalls zur Elektricitätsladung grösser ist, als die Elektroaffinität der in der Lösung befindlichen Metallionen. Es werden in diesem Falle die letzteren ihre Ladungen an das mit ihnen in Berührung kommende Metall abgeben; dasselbe wird in der Form von Ionen gelöst werden, während die ihrer Elektricität beraubten früheren Ionen als unelektrische Metallmolekeln zu Tage treten. Dieser Fall tritt bei der Einwirkung von Eisen auf Kupfer-

ionen ein: das metallische Eisen nimmt den Kupferionen ihre Ladungen ab, es bilden sich Eisenionen, die den Platz der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Lösung einnehmen, während das Kupfer metallisch aus der Lösung austritt.

Da Salze die Verbindungen von Kationen (Metallionen) und Anionen (Säureionen) darstellen, so sind Kupferionen in jeder wässerigen Lösung eines Kupfersalzes vorhanden.

Man stellt Kupfer aus einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol) dar, indem man in die Flüssigkeit ein Eisenblech hineinhängt:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Fe = Fe^{\cdot\cdot} + Cu.$$

Die wässerige Lösung von Kupfervitriol ist blau gefärbt. Dieselbe Farbe zeigen alle verdünnten Kupfersalzlösungen, die sämtlich das gleiche Kation ($Cu^{\cdot\cdot}$) besitzen, während das Anion beliebig wechseln kann. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Farbe der Kupfersalzlösungen nur von dem Kupferion abhängt, und dass für dieses die blaue Farbe charakteristisch ist. Ebenso ergiebt sich, dass die Farbe der $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen grün ist. Bei der Reaction zwischen den Kupferionen und dem Eisen muss also eine Farbenänderung der Lösung stattfinden, indem zuerst die Flüssigkeit durch die Kupferionen blau gefärbt erscheint, während zuletzt infolge des Ersatzes derselben durch $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen eine Grünfärbung vorhanden ist. — Dass die Lösung wirklich zuerst Kupferionen und zuletzt Eisenionen enthält, kann man durch die Reactionen der betreffenden Ionen (S. 69 und S. 58) erkennen.

---

4. Darstellung von Chlorwasserstoffgas.

Chlorwasserstoff wird erhalten durch die Reaction zwischen festem Natriumchlorid (Kochsalz) und Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

In der durch diese Gleichung ausgedrückten Weise reagieren die beiden Stoffe aber nur bei sehr hoher Temperatur; bei niedrigeren Temperaturen wird der Reactionsverlauf durch die Gleichung

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

dargestellt.

Die Schwefelsäure ist in verdünnter wässeriger Lösung in 2 $H^{\cdot}$-Ionen und das zweiwertige Anion SO_4'' gespalten. Dieser Spaltung entspricht die Zerlegung des Natriumsulfates Na_2SO_4 in die Kationen 2 $Na^{\cdot}$ und das Anion SO_4''. Die Schwefelsäure kann aber ausser in der eben erwähnten Weise noch eine Zerlegung in ein Kation $H^{\cdot}$ und ein einwertiges Anion von der Zusammensetzung HSO_4 erfahren. Dieser Art der Spaltung entspricht der Bau des in der zweiten Gleichung angegebenen Salzes $NaHSO_4$, welches ebenfalls in seiner Lösung das einwertige Anion HSO_4' enthält. Die Salze, die der ersten Art der Ionenbildung entsprechen, heissen neutrale Salze, während die der letzteren Art, die im Anion noch ein als Ion abspaltbares H-Atom enthalten, als saure bezeichnet werden. Man bezeichnet auch das erste Salz, welches zwei Natriumionen enthält, als das secundäre, das zweite, das nur ein Natriumion besitzt, als das primäre.

Es ist zweckmässig, die Darstellung des Chlorwasserstoffgases in einem Rundkolben vorzunehmen, der auf einem Drahtnetz durch die Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt werden kann. Gewöhnlich wird nicht völlig wasserfreie Schwefelsäure verwendet, sondern man verdünnt die koncentrierte Schwefelsäure derart, dass 9 Gewichtsteile Schwefelsäure mit 2 Gewichtsteilen Wasser zusammengebracht werden. Beim Zusammengiessen von Schwefelsäure und Wasser entsteht eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung, und es ist aus praktischen Gründen wichtig, die Säure in dünnem Strahle zum Wasser — und nicht umgekehrt — zu setzen, da sonst explosionsartige Erscheinungen auftreten. (Die Wärmeentwicklung hängt mit der Begierde der Säure zusammen Wasser anzuziehen.) Aus dem mit einem Sicherheitsrohr versehenen Rundkolben wird das Chlorwasserstoffgas zunächst durch eine Trockenflasche mit koncentrierter Schwefelsäure geleitet. Das aus der so verdünnten Schwefelsäure entwickelte Gas reisst stets Wasserdampf mit sich, durch welchen es verunreinigt ist. Eine Waschflasche mit koncentrierter Schwefelsäure entfernt denselben beim Durchstreichen des feuchten Gases, sodass der Chlorwasserstoff trocken entweicht.

Aufgabe: *Es sollen 100 g einer 20%igen Salzsäure dargestellt werden.*

Unter Salzsäure versteht man eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Wasser, die dargestellt wird, indem man das Gas in Wasser einleitet. Chlorwasserstoffgas ist sehr leicht in Wasser löslich, und zwar ist seine Löslichkeit, wie die aller Gase, um so grösser, je niedriger die Temperatur ist. Bei der Auflösung des Gases tritt aber

eine Wärmeentwicklung, d. h. Temperaturerhöhung ein, so dass also diese Folgeerscheinung ihrer Ursache, nämlich der Auflösung, entgegenwirkt. Es empfiehlt sich daher, das zur Lösung dienende Wasser dauernd abzukühlen. Eine 20%ige Salzsäure ist eine solche, die in 100 g 20 g Chlorwasserstoffgas (und 80 g Wasser) enthält. Durch Einsetzen der Atomgewichte in die für die Darstellung des HCl gegebene Gleichung kann man leicht berechnen, wie viel Gramm Kochsalz und Schwefelsäure nötig sind, um 20 g HCl zu ergeben. Durch Anwendung dieser berechneten Werte würden aber nicht genügende Mengen von Chlorwasserstoffgas gebildet werden, um die gewünschte Quantität 20%iger Salzsäure zu liefern, da möglicherweise nicht alle in Wasser geleiteten Gasblasen vollständig absorbiert werden, und stets eine bestimmte Menge in den Apparaten zurückbleibt. Es wird daher am besten ein Überschuss von Kochsalz und Schwefelsäure (z. B. 180 g H_2SO_4, 40 g H_2O, 100 g NaCl) benutzt, und so lange Chlorwasserstoffgas in 80 g Wasser eingeleitet, bis das tarierte Gefäss, das die 80 g enthält, eine Gewichtszunahme von 20 g erfahren hat.

Die Salzsäure ist, wie ihr Name ausdrückt, eine Säure und ergiebt die für die Säuren charakteristische Rötung des Lakmuspapiers.

Stöchiometrische Rechnung.

Wie viel Liter Chlorwasserstoffgas werden bei 15° und 750 mm Barometerstand aus 30 g Kochsalz entwickelt?

Aus der Gleichung

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

ersieht man, dass 1 Mol (= 58,51 g) NaCl auch 1 Mol Chlorwasserstoffgas ergiebt; aus 30 g Kochsalz werden also $\frac{30}{58,51}$ Mol = 0,513 Mol HCl entwickelt. Ein Mol Gas nimmt bei den Normalbedingungen (0° und 760 mm Druck) einen Raum von 22,4 Litern ein. Bei 15° wird das Volumen grösser sein, und zwar verhalten sich die Volumina von Gasen bei verschiedenen Temperaturen nach dem Gesetz von Gay-Lussac wie die absoluten Temperaturen (d. h. die vom absoluten Nullpunkt — 273° ab gezählten Temperaturen). Das Volumen eines Mols bei 15° beträgt also $22,4 \cdot \frac{288}{273}$. Bei einem Barometerstand von 750 mm wird das Volumen eines Gases grösser als bei dem Normaldruck, und zwar verhalten sich nach dem Gesetz von Boyle (fälschlich von Mariotte genannt) die Gasvolumina bei verschiedenen Drucken umgekehrt wie diese. Das Mol nimmt also bei 750 mm ein Volumen von $22,4 \cdot \frac{760}{750}$

Litern ein. Das auf eine Temperatur von 15⁰ und einen Druck von 750 mm reducierte Volumen eines Mols beträgt also 23,9 $\left(= 22{,}4 \cdot \frac{288 \cdot 760}{273 \cdot 750}\right)$ Liter. Aus den 30 g NaCl erhielten wir nun 0,513 Mol HCl, also an Volumen bei den angegebenen Bedingungen 23,9 . 0,513 = 12,3 Liter.

Wieviel beträgt die Volumenzunahme der 80 g Wasser, die durch die Absorption von 20 g Chlorwasserstoffgas bewirkt wird?

Zur Ausrechnung dieser Aufgabe muss das specifische Gewicht der 20⁰/₀igen Salzsäure bekannt sein, das mit der Senkwage (Aräometer, Spindel) bestimmt wird. Dasselbe sei bei 15⁰ gleich 1,10 gefunden worden; d. h. 1 ccm der 15⁰ warmen 20⁰/₀igen Salzsäure wiegt 1,10 Gramm. Folglich sind 100 Gramm dieser Säure $= \frac{100}{1{,}10} =$ 90,9 ccm; dieselben enthalten 80 Gramm = 80 ccm Wasser; das Volumen ist also um 10,9 ccm vermehrt worden.

---

5. Darstellung von Schwefelwasserstoffgas.

Schwefelwasserstoffgas wird erhalten durch die Reaction zwischen Schwefeleisen (Eisensulfid) und verdünnter Schwefelsäure:

$$FeS + 2\,H^{\bullet} = Fe^{\bullet\bullet} + H_2S.$$

Das Wesen der Reaction beruht darin, dass beim Zusammentreffen der $H^{\bullet}$-Ionen mit Schwefeleisen das Eisen die Elektricitätsladungen aufnimmt und in Ionenform in die Lösung eintritt, während der entladene Wasserstoff mit dem Schwefel sich verbindet und als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Es zeigt sich hierbei die schon bei der Darstellung des Wasserstoffs beobachtete Thatsache, dass die Elektroaffinität des Wasserstoffs geringer ist als die des Eisens.

Da die Einwirkung von Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte vor sich geht, so kann die Reaction in einem Erlenmeyer'schen Kolben vorgenommen werden, der mit einem Sicherheitsrohr und einem gebogenen Glasrohr versehen ist. Das entweichende Gas wird wie der Wasserstoff (s. S. 12) gewaschen.

Aufgabe: *Es soll ein halber Liter Wasser mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt werden.*

Das Schwefelwasserstoffgas ist ebenso wie das Chlorwasserstoffgas in Wasser löslich, aber bedeutend weniger. Während bei 15⁰

ein cc Wasser ungefähr 420 cc HCl absorbiert, so werden von einem cc Wasser nur ca. 3,2 cc H_2S aufgenommen. Unter einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Lösung versteht man eine Lösung, die so viel Gas absorbiert hat, als unter bestimmten äusseren Bedingungen aufgenommen werden kann (s. nächsten Abschnitt). Es ist leicht festzustellen, wann beim Einleiten eines Gases in Wasser die Sättigung erreicht ist. Hat man längere Zeit ein Gas in Wasser geleitet, so befindet sich über der Flüssigkeit eine Atmosphäre, die nur durch das Gas gebildet wird. Schüttelt man nun das Gefäss, in dem sich die Lösung befindet, während man seine Öffnung (mit dem Daumen) verschliesst, so wird, im Falle die Sättigung nicht erreicht ist, noch ein Teil des Gases von der Flüssigkeit absorbiert; dadurch entsteht ein luftverdünnter Raum, der sich beim Wegziehen der Hand durch seine Saugwirkung erkennen lässt. Ist dagegen die Lösung gesättigt, so kann kein luftverdünnter Raum entstehen und also auch kein Einsaugen stattfinden. Wenn bei 15° ein cc Wasser 3,2 cc Schwefelwasserstoffgas aufnehmen kann, so ist zur Sättigung von einem halben Liter Wasser die Herstellung von 1,6 Litern Gas nötig.

Henry'sches Gesetz. Eine Flüssigkeit nimmt von einem löslichen Gase um so mehr auf, je mehr von diesem Gase in jedem Volum des darüberstehenden Gasraumes sich befindet, und zwar ganz ohne Rücksicht auf etwa vorhandene andere Gase (z. B. Luft). Die grösste Koncentration des Gases in der Lösung wird also erreicht, wenn der Gasraum soviel wie möglich von dem zu absorbierenden Gase enthält. Das ist der Fall, wenn der Gasraum vollständig, d. h. bis zum Betrag des herrschenden äusseren (Atmosphären-)Druckes mit dem Gase angefüllt ist. Wird der äussere Druck erhöht, so wird das Volum einer gegebenen Gasquantität verringert, d. h. seine Koncentration (Quantität pro Volumeinheit) vergrössert, wodurch die Gaslöslichkeit entsprechend zunimmt (z. B. Mineralwässer, Sekt etc.) Bei Druckverminderung sinkt die Löslichkeit, es entweicht also ein Teil des vorher gelösten Gases (Moussieren, auch bei Verminderung des Druckes über gesättigter Schwefelwasserstofflösung).

Eine Koncentrationsverminderung des löslichen Gases im Gasraum lässt sich auch durch Vermischen (Verdünnen) desselben mit anderen Gasen erreichen. Eine unter reiner H_2S-Atmosphäre gesättigte wässrige Lösung des Gases verliert demnach H_2S, wenn man die H_2S-Atmosphäre durch Luft verdrängt. Giesst man gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in eine grössere luftgefüllte Flasche, verschliesst und schüttelt, so lässt sich das Austreten von H_2S aus der Lösung durch das Auftreten eines Überdrucks (H_2S-Druck + Luftdruck) erkennen. Hieraus

erhellt auch, dass es für die Löslichkeit nicht auf den Gesamtdruck aller Gase im Gasraum ankommt, sondern nur auf den Anteil des Druckes (Partialdruck), der auf das lösliche Gas entfällt.

Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser färbt blaues Lakmuspapier rot, ist also eine Säure. Ein Vergleich der Färbungen, die blaues Lakmuspapier durch Salzsäure und durch Schwefelwasserstoffwasser erfährt, zeigt, dass die sauren Eigenschaften der Salzsäure sehr viel stärker als die des Schwefelwasserstoffwassers sind. Das letztere ist eine sehr schwache Säure, die nur eine sehr geringe $H^{\cdot}$-Ionen-Koncentration besitzt. Da die Anzahl der $H^{\cdot}$-Ionen einer Säure durch Verdünnung verringert werden kann, so ist es möglich durch Wasserzusatz eine Salzsäure darzustellen, die nur ebensoviel $H^{\cdot}$ -Ionen in der Volumeinheit enthält, wie das Schwefelwasserstoffwasser, was sich durch eine gleich schwache Färbung von Lakmuspapier erkennen lassen muss. (Man verdünne 1 Tropfen Salzsäure im Messcylinder, bis seine saure Reaction ungefähr so schwach wie die der H_2S-Lösung ist.)

Die H_2S-Gasentwicklung hört auf, wenn entweder das Eisensulfid oder die $H^{\cdot}$-Ionen der Säure verbraucht sind. Die Lösung enthält ausser den zweiwertigen Schwefelsäureanionen die Eisenionen, von deren Anwesenheit man sich durch die Reactionen dieser Ionen (s. S. 85 und S. 58) überzeugt.

Über die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf zahlreiche Metallionen sei hier folgendes gesagt: Während durch Einwirkung von Eisensulfid und $H^{\cdot}$-Ionen infolge der starken Elektroaffinität des Eisens $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen und Schwefelwasserstoff entstehen, werden andererseits beim Zusammentreffen von Schwefelwasserstoffgas und Metallionen, die eine schwächere Neigung zur Elektricitätsladung besitzen als der Wasserstoff, $H^{\cdot}$-Ionen und Metallsulfid gebildet. Dieser Fall kann beispielsweise beim Kupfer beobachtet werden, wo aus Kupfersalzlösungen, die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen enthalten, durch H_2S unelektrisches Kupfersulfid ausgefällt wird, während $H^{\cdot}$-Ionen in die Lösung eintreten:

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2S = CuS + 2H^{\cdot}.$$

Letztere lassen sich durch die stark saure Lakmusreaction deutlich nachweisen.

---

6. Darstellung von Sauerstoffgas.

Sauerstoff erhält man durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium (Kaliumchlorat):

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2.$$

Die Zerlegung des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff geht erst bei sehr hoher Temperatur vor sich. Die Zersetzungstemperatur wird aber sehr stark erniedrigt, wenn dem chlorsauren Kalium etwas Braunstein (Gemisch verschiedener Manganoxyde) beigemengt wird (etwa 1 Teil Braunstein auf 5 Teile Kaliumchlorat). Über die Wirkung des Braunsteins ist nichts Sicheres bekannt; derselbe verändert sich durch die Reaction nicht, sondern ist nach Beendigung des Prozesses wieder in derselben Menge wie anfangs vorhanden. Möglicherweise ist diese (katalytische) Wirkung des Braunsteins dadurch bedingt, dass sich durch die Reaction desselben mit dem Kaliumchlorat höhere (mehr Sauerstoff enthaltende) Oxyde des Mangans bilden, die leicht wieder in Braunstein und Sauerstoff zerfallen.

Das Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein wird in einer Retorte über einem Drahtnetz erhitzt. Das entweichende Gas wird durch eine am Ende etwas verengte und umgebogene Röhre in ein Gefäss (pneumatische Wanne) mit Wasser unter dessen Oberfläche geleitet. Bringt man ein mit Wasser angefülltes umgekehrtes Reagenzrohr unter den Wasserspiegel der pneumatischen Wanne über die Spitze der Röhre, so steigen die Sauerstoffblasen in dem Reagenzglas in die Höhe und verdrängen das Wasser. In dem Reagenzcylinder kann der Sauerstoff durch das Aufflammen eines hineingeführten glimmenden Holzspahnes erkannt werden. Das Ende der Reaction ersieht man daran, dass keine Gasblasen mehr durch das Wasser entweichen. In der Retorte bleibt ausser dem unveränderten Braunstein Kaliumchlorid zurück, das von dem ersteren durch seine Löslichkeit in Wasser getrennt werden kann. Die Löslichkeit des Chlorkaliums in Wasser steigt mit wachsender Temperatur, wie die Löslichkeit fast aller festen Körper. Setzt man zu dem in der Retorte befindlichen Gemisch eine solche Menge Wasser, dass es gerade genügt, um beim Erwärmen das vorhandene Chlorkalium aufzulösen, und filtriert die kochende Lösung vom Braunstein ab, so scheiden sich aus dieser beim Erkalten Krystalle von Kaliumchlorid aus. Giesst man von diesen die Mutterlauge ab, so kann man durch nochmaliges Eindampfen weitere Krystalle von Kaliumchlorid erhalten. Von der Anwesenheit von $K^{\cdot}$-Ionen und Cl'-Ionen in der Lösung überzeugt man sich durch die Reactionen derselben (S. 46 und S. 82).

Kaliumchlorat und Kaliumchlorid enthalten beide Chlor. Während aber $KClO_3$ in wässeriger Lösung $K^{\cdot}$-Kationen und ClO_3'-Anionen bildet, sind die Ionen des Chlorkaliums $K^{\cdot}$ und Cl'. Beide Lösungen enthalten also gleiche Kationen, und ergeben in Beziehung auf diese die gleichen Reactionen. Dagegen sind die Anionen verschieden

und das Ion ClO_3' giebt keine der für das Cl'-Ion charakteristischen Reactionen, obgleich in beiden Ionen das Element Chlor vorhanden ist.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel g $KClO_3$ sind nötig, um 1 l Sauerstoff bei 18° und 765 mm Barometerstand darzustellen?

Aus der Gleichung $KClO_3 = KCl + 1^1/_2 O_2$ ergiebt sich, dass 1 Mol = 122,6 g $KClO_3$ $1^1/_2$ Mol Sauerstoff liefern. Ein Mol Sauerstoff nimmt bei den gegebenen Bedingungen, wie sich durch Anwendung der Gasgesetze (Seite 18) ergiebt, den Raum von $22,4 \cdot \frac{291}{273} \cdot \frac{760}{765}$ Litern ein, $1^1/_2$ Mol also besitzen ein Volumen von $1,5 \cdot 22,4 \cdot \frac{291}{273} \cdot \frac{760}{765} = 35,58$ Litern.

Da diese 35,58 Liter von 122,6 g $KClO_3$ geliefert werden, so wird 1 Liter aus $\frac{122,6}{35,58} = 3,45$ g $KClO_3$ erhalten.

---

7. Darstellung von Chlor.

Chlor entsteht beim Erhitzen von koncentrierter Salzsäure mit Braunstein aus dem im letzteren enthaltenen Mangansesquioxyd Mn_2O_3.

$$Mn_2O_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_3 + 3\,H_2O.$$

Das sehr unbeständige Mangantrichlorid zerfällt weiter:

$$2\,MnCl_3 = 2\,MnCl_2 + Cl_2.$$

Es entsteht eine Lösung von Manganchlorür, die das zweiwertige Kation $Mn^{\cdot\cdot}$ und zwei einwertige Anionen Cl' enthält. Die Neigung des Mangans, dreiwertige Ionen $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ (wie in $MnCl_3$) zu bilden, ist so gering, dass die dreiwertigen Ionen $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ entweder gar nicht entstehen, oder sofort nach der Entstehung unter Abgabe von einer positiven Ionenladung in zweiwertige Ionen $Mn^{\cdot\cdot}$ übergehen, wodurch gleichzeitig die negative Ladung eines Cl'-Ions neutralisiert wird und je zwei solche als neutrale Cl_2-Molekeln auftreten.

Die Reaction zwischen Braunstein und Salzsäure wird erst beim Erwärmen lebhaft, und es ist daher zweckmässig, die Darstellung in einem Apparat vorzunehmen, wie er bei der Salzsäure (Seite 17) beschrieben worden ist. Da das Chlorgas immer Chlorwasserstoffgas mit sich reisst, das in Wasser viel löslicher als Chlor ist, so wird an den Entwickelungskolben eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen

wodurch der Chlorstrom von dem verunreinigenden Chlorwasserstoffgas befreit wird.

Da das Chlor ein höheres specifisches Gewicht besitzt als die atmosphärische Luft, so kann man Chlor auffangen, wenn man das Gas in einen Cylinder durch ein Glasrohr von oben einleitet. Das Chlor verdrängt allmählich die Luft und sammelt sich in dem Cylinder an, was dadurch zu erkennen ist, dass der Inhalt schliesslich grün gefärbt erscheint. Von Wasser wird Chlor absorbiert, und man verfährt zur Darstellung von Chlorwasser analog, wie es beim Schwefelwasserstoffgas (Seite 20) beschrieben worden ist. Chlor wirkt stark bleichend, wie die schnelle Entfärbung vieler farbiger Lösungen (z. B. Indigolösung) lehrt.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelwasserstoffgas geht folgendes vor: Schwefelwasserstoffwasser ist, wie Seite 21 ausgeführt worden ist, eine schwache Säure, muss also wenigstens teilweise in zwei einwertige $H^{\cdot}$-Ionen und das zweiwertige Anion S'' zerfallen sein. Da das Chlor eine viel grössere Elektroaffinität als der Schwefel besitzt, so muss zunächst eine Reaction in dem Sinne verlaufen, dass das unelektrische Chlor die Elektricitätsladungen des Schwefelanions an sich zieht und Chlorionen bildet, während gleichzeitig unelektrischer Schwefel entsteht, der als Trübung der Flüssigkeit zu erkennen ist.

$$S'' + 2\,Cl = 2\,Cl' + S.$$

Leitet man längere Zeit Chlor in das Schwefelwasserstoffwasser ein, so verläuft weiterhin zwischen den Chloratomen und den in sehr geringer Menge im Wasser vorhandenen O''-Ionen, aus demselben Grunde, wie eben bei den S''-Ionen ausgeführt, die Reaction

$$O'' + 2\,Cl = O + 2\,Cl'.$$

Die in dieser Weise gebildeten Sauerstoffatome oxydieren den zuerst ausgeschiedenen Schwefel zu SO_3, das mit dem vorhandenen Wasser Schwefelsäure bildet. Die zuerst entstandene Trübung durch Schwefel verliert sich also bei weiterem Einleiten von Chlor.

Chlor führt Metall-Kationen, die in mehreren Wertigkeitsstufen existieren können, aus den niederen in die höheren über; die Neigung des Chlors zur Ionenbildung (Elektroaffinität) zwingt in diesen Fällen das Metallion die weitere positive Ionenladung aufzunehmen, welche infolge der negativen Ladung des Cl'-Ions auftreten muss (s. S. 33).

So wird Ferr*o*chlorid (Eisenchlor*ür* $= Fe^{\cdot\cdot}\,Cl'_2$) durch Chlor in Ferr*i*chlorid (Eisenchlor*id* $= Fe^{\cdot\cdot\cdot}\,Cl'_3$) verwandelt:

$$Fe^{\cdot\cdot} + Cl = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl'.$$

Das Erscheinen von Ferri-Ionen zeigt sich durch das Auftreten der

ihnen eigentümlichen braunen Farbe, in welche die schwach-grüne der Ferro-Ionen übergeht.

8. Darstellung von Schwefeldioxyd.

Schwefeldioxyd wird durch die Reaction zwischen metallischem Kupfer und koncentrierter Schwefelsäure gebildet:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\,H_2O + SO_2.$$

Die Darstellung wird in dem für die Bereitung der Salzsäure beschriebenen Apparate ausgeführt und das entweichende Gas in Wasser geleitet. Die Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser färbt blaues Lakmuspapier rot, stellt also eine Säure dar. Beim Einleiten des SO_2 in Wasser vereinigen sich die beiden Körper grossenteils

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3.$$

Die Verbindung H_2SO_3, die als schweflige Säure bezeichnet wird, ist in Wasser in Wasserstoffionen und das zweiwertige Anion SO_3'' gespalten. Es ist nicht möglich, die Säure H_2SO_3 in wasserfreiem Zustande herzustellen, da sie sich bei allen hierher zielenden Versuchen in Wasser und Schwefeldioxyd zerlegt. Eine Verbindung, die durch Wasseraustritt aus einer Säure entsteht, wird als ihr Anhydrid bezeichnet; das Anhydrid regeneriert mit Wasser wieder die Säure. SO_2 ist also das Anhydrid der schwefligen Säure; es ist aber unrichtig, sie kurzweg schweflige Säure zu nennen, da der Charakter einer Säure an die $H^{\cdot}$-Ionen gebunden ist.

Die Reaction hört auf, wenn entweder das Kupfer oder die Schwefelsäure verbraucht sind. Das Reactionsprodukt enthält ausser dem Überschuss der reagierenden Stoffe die Verbindung Kupfersulfat $CuSO_4$. Beim Zusatz von Wasser zerfällt letzteres in seine Ionen und die Lösung enthält ausser den Anionen SO_4'' $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, deren Existenz durch die für diese charakteristischen Reactionen (s. Seite 69) sowie ihre blaue Farbe erkennbar ist. Durch Eindunsten der Lösung kann auch der feste, krystallisierte Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) erhalten werden.

SO_2 kann auch durch Reduction von koncentrierter Schwefelsäure mittels Kohle erhalten werden

$$C + 2\,H_2SO_4 = CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

Das entstehende gasförmige Reactionsprodukt enthält demnach nur $^2/_3$ des Gesamtvolums SO_2, während $^1/_3$ des Volumens aus CO_2 besteht.

Sättigt man Wasser mit diesem Gasgemisch, so enthält es nur $^2/_3$ derjenigen SO_2-Menge, die es bei Sättigung mit reinem (CO_2-freiem) SO_2 aufnehmen kann.

Dies zeigt sich, wenn man über der gesättigten Lösung des Gasgemisches ($CO_2 + 2\,SO_2$) den Gasraum mit reinem SO_2 anfüllt, das Gefäss verschliesst und schüttelt: der entstandene Unterdruck zeigt, dass die Lösung aus dem Gasraum noch SO_2 absorbiert hat.

---

9. Darstellung von Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd entsteht durch die Einwirkung zwischen Calciumkarbonat (kohlensaurem Calcium) und einer Säure:

$$CaCO_3 + 2\,H^{\bullet} = Ca^{\bullet\bullet} + CO_2 + H_2O$$

Bei der Einwirkung nimmt also das Calcium, das eine stärkere Anziehung auf die Ionenladungen ausübt als der Wasserstoff, die Elektricität auf und geht als Ion in die Lösung, während der Wasserstoff mit Sauerstoff Wasser bildet und Kohlendioxyd entweicht. Das Verschwinden der $H^{\bullet}$-Ionen wird durch die neutrale Lakmus-Reaction der nach beendigter Einwirkung entstehenden Lösung erwiesen. Säuren, die unlösliche Calciumsalze liefern, wie H_2SO_4, sind nicht verwendbar, weil das Salz das Karbonat einhüllt und vor weiterem Angriff schützt.

Die Reaction geht bereits in der Kälte vor sich, weshalb der Vorgang in einem Erlenmeyer'schen Kolben ausgeführt werden kann, an den zur Entfernung der durch das Kohlendioxyd mitgerissenen Säure eine Waschflasche mit Wasser angeschlossen wird.

Leitet man Kohlendioxyd in Wasser, so wird das Gas zum Teil von der Flüssigkeit gelöst. Die Lösung reagiert ganz schwach auf blaues Lakmuspapier und stellt also eine Säure vor. Ebenso, wie beim Schwefeldioxyd angegeben, verbindet sich das CO_2 mit Wasser zu einer neuen Verbindung:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Diese in geringer Menge in Wasser vorhandene Kohlensäure ist in zwei $H^{\bullet}$-Ionen und ein zweiwertiges Anion CO''_3 gespalten. Von diesen Ionen sind aber nur wenige im Wasser vorhanden, und infolge der geringen Koncentration der $H^{\bullet}$-Ionen ist die Kohlensäure eine sehr schwache Säure, wie auch die ganz geringe Rötung des blauen Lakmuspapiers beweist. Es ist nicht möglich, die Kohlensäure im freien Zustande darzustellen, da dieselbe stets in Wasser und CO_2 zerfällt. Das Kohlendioxyd ist also das Anhydrid der Kohlensäure,

da es aus dieser durch Wasseraustritt entsteht oder durch Wasserzuführung in diese übergehen kann.

Eine Reaction auf Kohlendioxyd ist die Trübung, die es beim Einströmen in Kalkwasser hervorruft. Kalkwasser, eine Lösung von $Ca(OH)_2$ in Wasser, enthält zweiwertige $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen und einwertige negative Hydroxylionen. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in Wasser entstehen CO_3''-Ionen, die mit den Kationen $Ca^{\cdot\cdot}$ eine unlösliche Verbindung ergeben:

$$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CaCO_3.$$

Wird das Einleiten des Kohlensäureanhydrids längere Zeit fortgesetzt, so löst sich der Niederschlag wieder auf, da das Calciumkarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser löslich ist. Das Kohlendioxyd kann aber leicht durch Temperaturerhöhung aus dem Wasser ausgetrieben werden, so dass der ursprüngliche Niederschlag von $CaCO_3$ beim Erwärmen der Lösung wiedererscheint.

Kohlensäureanhydrid entsteht bei der Verbrennung von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen.

Dass beim Verbrennen von Leuchtgas Kohlendioxyd entsteht, kann leicht dadurch gezeigt werden, dass eine kleine Flamme unter einen umgekehrten Trichter gestellt wird, und die Verbrennungsprodukte mittelst einer Saugpumpe durch eine Waschflasche mit Kalkwasser getrieben werden. Die fast sofort auftretende Trübung beweist das Entstehen von Kohlendioxyd. In unserer atmosphärischen Luft ist dauernd CO_2 enthalten (3 Vol. in 10'000 Vol. Luft). Leiten wir also atmosphärische Luft durch eine Flasche mit Kalkwasser, so wird ebenfalls eine Trübung entstehen müssen, die aber erst nach sehr viel längerer Zeit als beim vorigen Versuche deutlich wird. Auch bei der Atmung entsteht Kohlendioxyd, was durch Einblasen des Atems in Kalkwasser ersichtlich wird.

Stöchiometrische Rechnung.

Wieviel Gramm Kohlenstoff sind nötig, damit durch Verbrennung ein Liter Kohlendioxyd unter normalen Bedingungen entsteht?

Nach der Gleichung

$$C + O_2 = CO_2$$

ergiebt 1 Gramm-Atom = 12 gr Kohlenstoff 1 Mol = 22,4 Liter CO_2; also 1 Liter $= \frac{1}{22,4}$ Mol CO_2 entsteht aus $\frac{12}{22,4}$ = 5,36 Gramm Kohle.

10. Darstellung von Ammoniak.

Ammoniak wird durch die Reaction zwischen Calciumoxyd (gebranntem Kalk) und Chlorammonium (Salmiak) erhalten:

$$CaO + 2\,NH_4Cl = CaCl_2 + H_2O + 2\,NH_3$$

Zur Ausführung der Reaction werden Calciumoxyd und Chlorammonium abgewogen. Durch Einsetzung der Atomgewichte in die obige Gleichung findet man, dass zur Umsetzung 56 g CaO und 107 g NH_4Cl nötig sind. Da aber der zur Anwendung gelangende gebrannte Kalk sehr unrein ist, d. h. viele nicht aus CaO bestehende Stoffe enthält, so wird von der abgewogenen Menge nur ein Bruchteil bei der Reaction mitwirken, während der Salmiak fast reines NH_4Cl darstellt und vollständig umgesetzt werden kann. Werden also die berechneten Mengen der beiden Reagentien zur Einwirkung gebracht, so bleibt ein beträchtlicher Teil des Salmiaks unbenutzt zurück, was sehr unpraktisch ist, da der Salmiak viel wertvoller als der gebrannte Kalk ist. Man nimmt daher einen Überschuss von Kalk und benutzt etwa gleiche Gewichtsmengen der beiden Stoffe. Die Reaction verläuft am besten, wenn man zunächst den gebrannten Kalk in Calciumhydroxyd (gelöschten Kalk) überführt, was durch Anspritzen mit Wasser erreicht werden kann.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Bei der Bildung des Hydroxydes entsteht eine so beträchtliche Wärmeentwickelung, dass ein Teil des aufgespritzten Wassers verdampft (Löschen des Kalks). Wenn man stets nur so viel Wasser auf den gebrannten Kalk giesst, als von demselben aufgesaugt wird, so zerfällt der gebrannte Kalk in ein trockenes Pulver von Calciumhydroxyd, das bequem mit dem Salmiak gemischt werden kann. Beim Mischen ist bereits der Geruch nach Ammoniak deutlich zu bemerken, der, wenn das Calciumhydroxyd feucht ist, sehr störend wirken kann. Das trockene Gemisch wird in einen Rundkolben gefüllt und mit so viel Wasser versetzt, dass der Kolbeninhalt einen dicken Brei bildet. Beim Erwärmen entweicht das Ammoniak, das stets Feuchtigkeit mit sich reisst, von der es aber nicht mittels Durchleitens durch koncentrierte Schwefelsäure (s. Seite 17) befreit werden kann. Das Ammoniak ist nämlich ein Gas, das sich mit Säuren verbindet (s. unten). Zum Trocknen solcher Gase dienen am besten basische Körper, wie z. B. das Calciumoxyd. Dasselbe nimmt, wie eben dargelegt, begierig (daher die Wärmeentwicklung beim Löschen) Wasser auf, kann also als Trockenmittel dienen. An den Entwickelungskolben wird ein Trockenturm

angeschlossen, der nicht zu sehr mit gebranntem Kalk angefüllt ist, weil bei der Wasseraufnahme eine nicht unbeträchtliche Ausdehnung eintritt, und aus diesem Turm wird das Gas in eine Flasche mit Wasser geleitet.

Von Wasser wird das Ammoniak sehr reichlich absorbiert. Die Lösung — im täglichen Leben Salmiakgeist genannt — enthält, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt, auf einen Teil Wasser etwa 750 Raumteile des Gases. Dass die Auflösung wirklich sehr lebhaft vor sich geht, kann leicht dadurch erkannt werden, dass beim Zudrücken der Schlauchverbindung zwischen Trockenturm und der Lösung das Wasser in der Zuleitungsröhre in die Höhe steigt, weil das in der Röhre befindliche Gas sofort absorbiert wird, und ein luftverdünnter Raum entsteht. Das Wasser kann in derselben Weise, wie früher (s. S. 20) beschrieben, mit Ammoniak gesättigt werden.

Die Lösung des Ammoniaks in Wasser ist eine Base und muss daher Hydroxylionen enthalten (s. Seite 14); es verbindet sich zunächst teilweise

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH,$$

und dieses zerfällt in $NH_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen.

In wässeriger Lösung ist also das Kation $NH_4^{\cdot}$ vorhanden, das als Ammonium bezeichnet wird und als der positiv elektrische Bestandteil vieler Salze bekannt ist. Dagegen ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, das als Ion gut bekannte $NH_4^{\cdot}$ im unelektrischen (metallischen) Zustande darzustellen, da es bei allen Versuchen unter Abgabe von Wasserstoff Ammoniak bildet.

Da die Lösung des Ammoniaks eine Base darstellt, so muss es möglich sein, diese durch eine Säure zu neutralisieren. Die $H^{\cdot}$-Ionen der Säuren treten mit den OH'-Ionen der Base zusammen

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O,$$

während das Anion der Säure und das Kation der Base in Lösung bleiben. Wählen wir zum Neutralisieren Salpetersäure, so werden die Ammonium-Ionen und die NO_3'-Ionen nicht verändert. Beim Eindunsten der Lösung krystallisiert das Salz Ammoniumnitrat NH_4NO_3 aus.

---

11. Darstellung von Salpetersäure.

Salpetersäure wird durch Erhitzen von Kaliumnitrat (Kalisalpeter) und koncentrierter Schwefelsäure gewonnen:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3.$$

In dieser Weise verläuft aber die Reaction nur bei einer so hohen Temperatur, dass sich ein grosser Teil der gebildeten Salpetersäure unter Entwickelung von roten Dämpfen (Stickstoffoxyden) zersetzt. Bei niedriger Temperatur, wo es leichter gelingt, die Salpetersäure unzersetzt zu erhalten, verläuft die Umsetzung folgendermassen (vgl. S. 16):

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

Es entsteht also ein primäres Salz, und um den Vorgang in der letzten Art zu leiten, muss man die aus den Molekulargewichten berechneten Mengen zusammen erhitzen. Die Erwärmung wird in einer tubulierten Retorte vorgenommen, in die zuerst der Salpeter geschüttet wird, zu dem man dann die koncentrierte Schwefelsäure fliessen lässt. Die entstehende Salpetersäure wird beim Erhitzen gasförmig, steigt in die Höhe und verdichtet sich in dem Hals der Retorte zu Tropfen: diese fliessen den Hals hinunter und werden in einem vorgelegten Kolben aufgefangen, der durch eine Schale mit kaltem Wasser und befeuchtetes Filtrierpapier dauernd gekühlt wird.

Das Anhydrid der Salpetersäure entsteht dadurch, dass aus der Säure Wasser austritt. Es ist nun unmöglich, dass von einer Molekel HNO_3 eine Molekel H_2O abgegeben wird, und die Anhydridbildung muss hier derart verlaufen, dass zwei Molekeln der Säure eine Molekel Wasser verlieren:

$$2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5.$$

---

12. Darstellung von Stickoxyd.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in mannigfachen Verhältnissen. Ausser dem eben erwähnten Salpetersäureanhydrid N_2O_5 sind noch die Verbindungen N_2O_4, NO_2, N_2O_3, NO und N_2O bekannt. Diese Reihe bildet ein vorzügliches Beispiel für das Dalton'sche Gesetz der multiplen Proportionen.

Stickoxyd (Stickstoffoxyd) entsteht bei der Reaction zwischen Kupfer und verdünnter Salpetersäure:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$$

Das farblose Stickoxydgas NO bildet sofort, wenn es mit Sauerstoff, also auch atmosphärischer Luft zusammenkommt, das gelbrote Gas NO_2 Stickstoffdioxyd. Wird also in einem Rundkolben durch Erwärmen von Kupfer und Salpetersäure Stickoxydgas entwickelt,

so geht es sofort in Stickstoffdioxyd über, was sich durch das Auftreten einer gelben Färbung des Gasraums im Kolben zu erkennen giebt. Wird längere Zeit Stickoxyd entwickelt, so wird allmählich die Luft aus dem Entwickelungsgefäss verdrängt, und das dann entstehende NO findet keinen Sauerstoff mehr, um das Dioxyd zu bilden. Infolge dessen wird allmählich der Kolben farblos.

Anhang: Von den anderen Oxyden des Stickstoffs sind besonders wichtig das schon mehrfach erwähnte Stickstoffdioxyd und das Stickoxydul. Man stellt das erstere durch Erhitzen von Bleinitrat dar:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + O.$$

Das letztere entsteht beim Erhitzen von Ammoniumnitrat:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Das Oxydul ist dadurch ausgezeichnet, dass es die meisten Verbrennungen ebenso gut wie Sauerstoff unterhält; es giebt seinen Sauerstoff unter Wärmeentwicklung ab.

Analyse.

I. Theoretische Grundlagen.

§ 1.

Die Aufgabe der Analyse ist es, in einer Substanz die chemischen Bestandteile zu erkennen oder von einander zu trennen.

Die Erkennung ist die leichtere Aufgabe, weil es dafür eine grössere Zahl von Hülfsmitteln giebt, so die Wahrnehmung charakteristischer Farbreactionen oder charakteristischer Gerüche, welche eine Trennung der hierdurch gekennzeichneten Stoffe von den übrigen aber nicht ermöglichen.

Zur Trennung der Stoffe ist es erforderlich, sie in Verbindungen überzuführen, die sich durch mechanische Hülfsmittel von den anderen entfernen lassen. Das üblichste Verfahren hierfür ist die Ausscheidung in einem anderen Aggregatzustand, d. h., da man die von einander zu trennenden Stoffe fast ausschliesslich in gelöster, also flüssiger Form gemischt hat, die Überführung in feste unlösliche oder gasförmige flüchtige Verbindungen. Gase trennen sich von selbst vollkommen von Flüssigkeiten; dagegen ist die Trennung fester und flüssiger Körper wegen der Benetzung jener durch diese nicht ganz vollständig. Zur völligen Scheidung gelöster Stoffe von festen Niederschlägen wird die anhaftende Lösung durch Dekantieren oder Filtrieren (s. S. 12) abgewaschen. Das Auswaschen eines Niederschlages mit einer gegebenen Quantität Wasser

geschieht am wirksamsten mittels oftmaliger Behandlung mit kleinen Mengen Wassers, die jedesmal möglich weitgehend entfernt werden, ehe die neue Portion aufgegossen wird.

§ 2.

a) Die anorganischen Stoffe, und insbesondere die wasserlöslichen, zeigen ganz allgemein die Erscheinung der Spaltung in elektrisch geladene Ionen oder der „elektrolytischen Dissociation". **Elektrolytische Dissociation.**

Die Stoffe, deren Dissociation in der Lösung zu einem grossen Bruchteil der gesamten Menge vor sich geht, sodass ihre Ionen das chemische (und physikalische) Verhalten der Verbindung wesentlich bedingen, bezeichnet man auch als Elektrolyte, oder mit Rücksicht auf ihre besonderen Ionen (s. S. 15) als Säuren, Basen und Salze.

b) Da Lösungen bei chemischen Reactionen niemals das Auftreten freier elektrischer Ladungen zeigen, so müssen stets und in allen Lösungen gleichviel positive Ionenladungen und negative Ionenladungen vorhanden sein (Elektroneutralität); es sind also z. B. in der Lösung des Baryumchlorids $BaCl_2$ bei der elektrolytischen Dissociation Baryum-Ionen enthalten, deren elektrische Ionen-Ladung genau doppelt so gross ist, als die jeder der beiden Chlor-Ionen, die gleichzeitig mit einem Baryumion entstehen. Die Ladungen aller gleichwertigen Ionen sind gleich gross. (Jede solche einwertige Ionenladung bezeichnen wir mit dem Zeichen $^{\cdot}$ (positiv) resp. $'$ (negativ), also z. B. $Ba^{\cdot\cdot}$, Cl'.) Entstehen aus neutralen Stoffen Ionen, so müssen stets genau gleichviele entgegengesetzte Ladungen auftreten; so nimmt beim Übergang von Cl-Gas in Cl'-Ionen in einer $FeCl_2$-Lösung für jedes entstehende Cl'-Ion ein Ferro-Ion $Fe^{\cdot\cdot}$ eine weitere $^{\cdot}$ Ladung auf und wird zu Ferri $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (s. S. 24). **Elektroneutralität.**

c) Das Vorhandensein elektrisch geladener Ionen be- **Elektrische Leitfähigkeit**

dingt die Erscheinung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen.

Taucht man in eine Lösung von Kupferchlorid, welches die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und Cl' enthält, zwei mit den Polen einer elektrischen Stromquelle verbundene, also entgegengesetzt elektrisch geladene Metallplatten, so werden die positiv geladenen $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen von der negativ geladenen Kathode angezogen, die negativen Cl'-Ionen von der positiven Anode, bewegen sich infolgedessen zu den beiden Elektroden und geben diesen ihre Ladungen ab, indem sie in den elektrisch neutralen Zustand des Kupfermetalls und des Chlorgases übergehen (Elektrolyse).

Taucht man dagegen dieselben Metallplatten in destilliertes Wasser, so tritt wegen der kaum merklichen Ionen-Dissociation des Wassers kein elektrischer Strom auf.

Ionenreactionen. d) Löst man ein Metall, z. B. Zink, in verschiedenen Säuren auf, so wird jedesmal Wasserstoff frei (s. S. 10), und es entsteht die wässerige Lösung der Verbindungen des Zinks mit den verschiedenen Säureresten. Dass in diesen Lösungen trotzdem das Zink stets in der gleichen Form, nämlich als Ion, vorhanden ist, wird dadurch erwiesen, dass alle Lösungen die identischen Zinkreactionen (s. S. 56) ergeben.

Auch die Gleichheit der Wärmeentwicklung bei Auflösung eines Metalls in verschiedenen starken Säuren ist ein Beweis dafür, dass die erfolgende Reaction in allen Fällen identisch ist, nämlich der Übergang des Metalls in Ionen bei gleichzeitiger Entladung von Wasserstoff-Ionen zu neutralem Wasserstoff-Gas. Dasselbe folgt aus der Gleichheit der Wärmeentwicklung bei der Neutralisation äquivalenter Mengen von starkdissociierten Säuren mit starkdissociierten Basen, wobei stets lediglich die $H^{\cdot}$-Ionen der Säuren mit den OH'-Ionen der Basen undissociiertes Wasser bilden, während die Basiskationen und die Säureanionen als solche unverändert bleiben, z. B.:

$$\underbrace{Na^{\cdot} + OH'}_{\text{Natriumhydroxyd-Ionen}} + \underbrace{H^{\cdot} + Cl'}_{\text{Salzsäure-Ionen}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{Na^{\cdot} + Cl'}_{\text{Ionen des Chlornatriums.}}$$

§ 3.

Elektroaffinität. a) Die Ionen der verschiedenen Stoffe haben eine verschiedene Elektroaffinität, d. h. ein verschieden grosses Bindungsvermögen für ihre elektrische Ladung. Man be-

zeichnet als **starke Ionen** diejenigen, welche ihre Ionenladung sehr fest halten, als **schwache** die, welche leicht geneigt sind, die Ladung abzugeben.

Starke Ionen bilden in der Regel lösliche Verbindungen von hohem Dissociationsgrad, Verbindungen schwacher Ionen sind meist schwerlöslich oder sehr wenig dissociiert, sodass ihre Lösungen wenig Ionen enthalten. Zu den stärksten Ionen gehören $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$; NO_3', F', zu den schwächsten gehören die Edelmetalle $Hg^{\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und die Anionen OH', O'', S'', CN'.

b) Trifft ein stark elektroaffiner, nicht im Ionenzustand befindlicher Stoff mit Ionen von geringerer Elektroaffinität zusammen, so entreisst er diesem die Ionenladung, indem er selbst zum Ion wird, während der schwächer elektroaffine Stoff in den elektrisch neutralen Zustand übergeht:

So geht metallisches Zink mit Bleiionen als Zinkion unter Abscheidung von metallischem Blei in Lösung:

$$Zn + Pb^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Pb;$$

Blei scheidet wieder Kupferionen als Metall aus, Kupfer entlädt seinerseits Quecksilberionen etc. Demnach ist die Reihenfolge dieser Metalle nach abnehmender Elektroaffinität: Zn, Pb, Cu, Hg.

Ebenso reagiert Chlorgas mit Brom-Ionen unter Bildung von Chlor-Ionen und neutralem Brom, und dieses mit Jod-Ionen unter Bildung von Brom-Ionen und freiem Jod. Letzteres lässt sich in einfacher Weise mittels Durchschüttelns einer wässrigen Jodkaliumlösung mit einer gelbgefärbten Lösung von freiem Brom in Schwefelkohlenstoff zeigen, wobei die Gelbfärbung des Brom-Schwefelkohlenstoffs in die Violettfärbung von Jod-Schwefelkohlenstoff übergeht.

Jod ist wiederum stärker elektroaffin als Schwefel-Ionen, sodass diese als gelber fester Schwefel in elektrisch neutralem Zustande aus Natriumsulfidlösung durch Jod ausgeschieden werden. Nach abnehmender Stärke geordnet, ergeben diese Anionen also die Reihe: Cl, Br, J, S.

§ 4.

Wenn ein Stoff mit einem anderen unter Bildung eines dritten Stoffes reagiert, so verläuft die Reaction niemals vollständig, sondern es bleibt stets eine bestimmte, wenn Massenwirkungs-Gesetz

auch häufig sehr kleine Menge der Ausgangsstoffe übrig. Dies rührt daher, dass jeder Stoff ein Bestreben hat, seine Koncentration möglichst zu verringern, ein Bestreben, welches vollständig erfüllt werden würde, wenn er gänzlich, z. B. durch Übergang in einen anderen Stoff, verschwinden könnte. Da jedoch auch den neugebildeten Stoffen, den Reactionsprodukten, eine gleiche Tendenz zur Koncentrationsverringerung zukommt, die derjenigen der reagierenden Stoffe entgegenwirkt, so bleibt die Reaction bei einem Punkte stehen, wo diese entgegengesetzten Tendenzen sich gerade gleich sind (chemisches Gleichgewicht). Die Grösse dieser „Verschwindungstendenz" ist proportional der in der Volumeinheit vorhandenen Masse (Koncentration) jedes Stoffes; das Bestreben, unter Bildung eines Reactionsproduktes zu verschwinden, ist also den Koncentrationen (r_a, r_b . . .) der reactionsfähigen Stoffe proportional, dagegen umgekehrt proportional der Koncentration des Reactionsproduktes (Massenwirkungsgesetz). Es ist also die Proportionalitätskonstante

$$k = \frac{r_a \cdot r_b}{R},$$

oder es ist, da $r_a \cdot r_b = k \cdot R$, die Koncentration des Reactionsprodukts der Koncentrationen der reagierenden Stoffe proportional.

Ist k sehr gross, so bleibt im Gleichgewicht viel r_a und r_b neben wenig R bestehen; ist k sehr klein, so bildet sich sehr viel R und es verschwindet fast alles r_a und r_b.

Treffen also in einer Lösung zwei Ionen r_a und r_b zusammen, deren Verbindung (R) wenig ionisiert (oder schwach dissociiert) [k klein] ist, so bildet sich diese Verbindung, indem ein grosser Teil der betreffenden Ionen verbraucht wird. Deshalb entsteht das kaum dissociierte H_2O aus $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen (bei der Neutralisation [s. S. 14]), es bilden sich die schwache Essigsäure, Kohlensäure, Blausäure etc., wenn man in ihre stark dissociierten Alkali-Salze die $H^{\cdot}$-Ionen starker Säuren bringt. Dagegen entsteht keine nennenswerte Menge der schwachen Säure, wenn man ihre schwach dissociierten Salze mit Säure versetzt,

so entwickelt sich keine Blausäure aus Mercuricyanid und Salzsäure, weil zwar viel $H^{\cdot}$- aber kaum CN'-Ionen zugegen sind, sodass das Produkt ihrer Koncentrationen klein bleiben muss.

So entsteht z. B. aus den blauen Cupri-Ionen und zwei Chlor-Ionen das undissociierte gelbe Kupferchlorid $CuCl_2$; es ist also

$$(Cu^{\cdot\cdot}) \cdot (Cl') \cdot (Cl') = k \cdot (CuCl_2),$$

wenn die eingeklammerten Symbole die Koncentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten. Die für das chemische Gleichgewicht erforderliche Koncentration des undissociierten Kupferchlorids wächst also mit derjenigen der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und derjenigen der Cl'-Ionen; während verdünnte Lösungen die rein blaue $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenfarbe zeigen und von gelbem $CuCl_2$ nichts wahrnehmen lassen, verrät sich dessen reichlichere Bildung, wenn man die Lösung (durch Abdampfen von Wasser) koncentriert, wobei sie stärker und stärker grün wird (Mischfarbe des Blau der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und des Gelb von undissociiertem $CuCl_2$); auch die Koncentrationserhöhung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen allein (durch Zusatz gesättigter Lösung von Kupfernitrat) oder der Cl'-Ionen allein (Zusatz von Kochsalz oder Salzsäure) führt die Grünfärbung herbei, indem bei $Cu^{\cdot\cdot}$-Vermehrung Cl'-Ionen, bei Cl'-Vermehrung $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen durch Überführung in $CuCl_2$ verbraucht werden. Da die Cl'-Koncentration im Quadrat steht, ist der Zusatz von Cl'-Ionen erheblich wirksamer als von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen. Ein Zusatz von Quecksilberchlorid $HgCl_2$ bringt keine Farbänderung hervor, da es fast völlig undissociiert ist, also nicht merklich Cl'-Ionen enthält. Dass andererseits auch in den grünen Lösungen noch $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden sind, wird durch das Eintreten ihrer Reactionen (s. S. 70, z. B. mit H_2S) nachgewiesen.

Ganz analog bildet sich aus $NH_4^{\cdot}$-Ionen und OH'-Ionen undissociiertes NH_4OH, und wässerige Ammoniaklösungen enthalten diese drei Stoffe im Gleichgewicht nebeneinander, so dass $(NH_4^{\cdot}) \cdot (OH') = k \cdot (NH_4OH)$ ist, wobei $NH_4^{\cdot}$ und OH' in äquivalenter Menge vorhanden sein müssen (s. § 2b, S. 33). Fügt man aber (in Gestalt eines NH_4-Salzes) mehr NH_4-Ionen hinzu, so müssen durch diese mehr OH-Ionen in undissociiertes Ammoniumhydroxyd übergeführt werden, damit wieder Gleichgewicht eintritt. Diese Verminderung der OH'-Koncentration von Ammoniak durch Ammonium-Ionen ist sehr bedeutend, und da die OH'-Koncentration die basische Natur bedingt (s. S. 14), so ist Ammoniak bei Gegenwart von stark dissociierten Ammonsalzen viel schwächer basisch, als in reiner Lösung, wovon in der Analyse vielfach Gebrauch gemacht wird.

Aus genau demselben Grunde sind schwache Säuren bei Gegen-

wart eines Überschusses ihrer Säureanionen, also ihrer stark dissociierten Salze, viel ärmer an $H^{\cdot}$-Ionen, also viel weniger sauer, als ohne solchen Salzzusatz, bei Überschuss von $H^{\cdot}$-Ionen, also bei Zusatz stark dissociierter Säuren, verschwinden dagegen die Anionen der schwachen Säuren (z. B. S'' in H_2S) fast völlig, was für die Sulfid-Fällungen massgebend ist.

Ganz allgemein gilt, dass in der Lösung eines schwach dissociierten Stoffes die Koncentration der einen seiner beiden Ionenarten stark verringert wird, wenn die andere durch Zusatz stark vermehrt wird.

§ 5.

Löslichkeits-Produkt.

Ist das Reactionsprodukt ein schwerlöslicher Stoff (Niederschlag), so kann seine Koncentration nur gering, nämlich die seiner gesättigten Lösung werden. Der von dem Reactionsprodukt ausgeübte Gegendruck gegen die Reaction wird also konstant, sobald die Lösung die der Löslichkeit des Reactionsprodukts entsprechende Sättigungskoncentration S erreicht hat. Es ist also bei vorhandenem Niederschlag:

$$\frac{r_a \cdot r_b}{S} = k \text{ oder } r_a \cdot r_b = k \cdot S = L;$$

andererseits muss das Produkt aus den Koncentrationen der reagierenden Stoffe den Wert L (Löslichkeitsprodukt) mindestens besitzen, damit die Sättigungskoncentration des Reactionsprodukts erreicht wird, und der Niederschlag sich bildet. Ist also das Produkt der reagierenden Stoffe kleiner, so tritt ein Niederschlag nicht auf; oder verringert man in der Lösung bei vorhandenem Niederschlag die Koncentration eines der Stoffe, aus denen er entstand, so löst er sich wieder auf:

Zinksulfid ZnS entsteht aus $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen und S''-Ionen und ist ziemlich schwer löslich, sodass

$$L = (Zn^{\cdot\cdot}) \cdot (S'')$$

ein ziemlich kleiner Betrag ist. Daher erzeugen auch die wenigen S''-Ionen des sehr schwach dissociierten Schwefelwasserstoffs einen

Niederschlag, d. h. sie genügen, um im Produkt mit der $Zn^{\cdot\cdot}$-Koncentration den Wert L des Löslichkeitsprodukts zu erreichen. Vermindert man jedoch die S''-Ionen-Koncentration des Schwefelwasserstoffs, indem man Säuren von starkem $H^{\cdot}$-Ionen Gehalt zusetzt (s. vor. Abschnitt), so wird $(Zn^{\cdot\cdot}) . (S'') < L$, und es entsteht kein ZnS-Niederschlag, oder ein vorhandener ZnS-Niederschlag löst sich in starker Säure.

Ganz allgemein werden Niederschläge mit einem schwachen Anion immer dann durch Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen in Lösung gebracht, wenn die Anionen mit $H^{\cdot}$ eine sehr schwach dissociierte Verbindung (s. vor. §: k sehr klein) bilden, und die Anionenkoncentration, also die Löslichkeit, des Niederschlages nicht zu gering ist. Diese Bedingungen sind stets erfüllt bei den Phosphat-, Karbonat-, Cyan- und den organischen Säure-Niederschlägen, die deshalb in starken Säuren löslich sind.

Die Sulfide stärkerer Löslichkeit, wie z. B. MnS, bilden sich garnicht aus H_2S, da dessen geringe S''-Ionen-Koncentration zur Erreichung ihres höheren Löslichkeitsprodukts nicht genügt, dagegen wird mittels der höheren S''-Koncentration des Schwefelammoniums das Löslichkeitsproduct überschritten und somit Fällung erzielt.

Enthält ein Reagens zwei Ionen, die beide mit einem anderen Ion schwerlösliche Verbindungen bilden, so fällt vorwiegend die schwerer lösliche der beiden Verbindungen, weil deren Löslichkeitsprodukt das niedrigere ist, also noch überschritten wird, wenn das der anderen nicht mehr erreicht wird. Bei annähernd gleicher Löslichkeit fallen gemischte Niederschläge (s. Alkalikarbonatreactionen mit Zn, Mg, Al, Cr).

Setzt man zu einem Metallniederschlag Anionen, mit denen das Metall eine schwerer lösliche Verbindung als den ursprünglichen Niederschlag bildet, so wandelt sich dieser in die schwerer lösliche Verbindung um, da die letztere durch die neuen Anionen zunächst mit den wenigen noch gelösten Metallkationen gebildet wird, worauf aus dem ersten Niederschlag zur Herstellung seines Löslichkeitsgleichgewichts neue Quantitäten in Lösung gehen, ihre Metallionen wieder mit neuen Anionen sich niederschlagen, etc., während dabei die Anionen des ersten Niederschlags in Lösung gehen.

So ist das braune Silberchromat Ag_2CrO_4 löslicher als das weisse AgCl. Digeriert man daher Ag_2CrO_4 mit Cl′-Ionen (man nehme viel Ag_2CrO_4 und setze so lange starke KCl-Lösung zu, bis der Niederschlag hell geworden ist), so verwandelt sich der Niederschlag in AgCl, und die Lösung enthält CrO_4''-Ionen, wie ihre gelbe Farbe erkennen lässt. (Prinzip des Patent-Marine-Lots.) Ebenso verwandeln sich die Niederschläge

$PbCl_2$	(weiss)	in	PbS	(schwarz)	durch S″-Ionen
$Cu(OH)_2$	(blau)	in	CuS	(schwarz)	
$Cd(CN)_2$	(weiss)	in	CdS	(gelb)	
AgCl	(weiss)	in	Ag_2S	(schwarz)	
$PbCl_2$	(weiss)	in	PbJ_2	(gelb)	durch J′-Ionen,
HgO	(gelb)	in	HgJ_2	(rot)	

und diese in PbS (schwarz), HgS (schwarz) durch S″-Ionen.

§ 6.

Hydrolyse.

Äusserst schwache Säuren oder Basen, deren undissociierte Molekeln sich aus den individuellen*) Ionen durch Reaction mit H˙- resp. OH′-Ionen bilden, bedürfen bei genügender Koncentration der individuellen Ionen nur so wenig H˙ oder OH′-Ionen, dass deren Koncentration sogar in dem schwach dissociierten Wasser ausreicht, um die teilweise Bildung von undissociierter Säure oder Base herbeizuführen. Deshalb macht Wasser aus den stark dissociierten Salzen äusserst schwacher Anionen vermöge seiner H˙-Koncentration einen Teil der undissociierten Säuren frei, aus den stark dissociierten Salzen äusserst schwacher Kationen vermöge seiner OH′-Koncentration einen Teil der undissociierten Basen. (Hydrolyse.)

Zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität (s. § 2 b, S. 33) treten an Stelle der verschwundenen schwachen Anionen diejenigen des Wassers, also OH′, sodass Lösungen von Salzen sehr schwacher Säuren basisch reagieren (KCN, K_2S, KSH, K_2CO_3, K_2CrO_4 etc.), und analog entstehen bei der Hydrolyse der Salze schwacher Basen H˙-Ionen, so dass

*) individuelle Ionen sollen diejenigen heissen, welche nicht H˙ resp. OH′ sind. Salze bestehen also aus zwei individuellen Ionen.

deren Lösungen saure Reaction zeigen ($Cu\,SO_4$, $Hg\,[NO_3]_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$ etc.)

So bewirkt in Cyankaliumlösung das Wasser zum Teil die Reaction

$$K^{\cdot} + CN' + H_2O = K^{\cdot} + OH' + HCN,$$

und man nimmt das Vorhandensein der OH'-Ionen an der alkalischen Reaction, dasjenige von undissociierter Blausäure (HCN) an ihrem Bittermandelgeruch wahr. Verringert man die $H^{\cdot}$-Koncentration des Wassers durch Zusatz von OH'-Ionen (denn nach dem Massenwirkungsgesetz ist $(H^{\cdot}) \,.\, (OH')$ konstant), so kann sich nur viel weniger HCN bilden, da dessen Menge, ebenfalls nach dem Massenwirkungsgesetz, proportional dem Produkt $(H^{\cdot}) \,.\, (CN')$ ist. Es wird also durch viel Hydroxylionen (Zusatz von KOH) die Menge des undissociierten (riechenden) HCN abnehmen, und das Unmerklichwerden des Bittermandelgeruchs beweist dies. Setzt man nur soviel Alkali zu der Lösung, dass der Geruch eben aufhört wahrnehmbar zu sein, so zeigt sein Wiederauftreten beim Erwärmen der Lösung die infolge der wachsenden $H^{\cdot}$-Koncentration wieder zunehmende Hydrolyse.

Da die Dissociation des Wassers mit der Temperatur zunimmt, so wächst beim Erwärmen auch die Hydrolyse.

Die Zunahme der Hydrolyse beim Erhitzen der Lösungen zeigt auch das Ausfallen von Kieselsäure aus Natriumsilicat (Wasserglas), von basischem Ferriacetat aus Lösungen von Ferri- und Acet-Ionen, von Kupferhydroxyd aus Kupferacetatlösung, die Rötung von Lakmustinktur in Ammonsalzlösungen starker Säuren, die Ausfällbarkeit von $Fe(OH)_3$ aus Ferrichloridlösungen, dessen Fällung mittels Natriumchlorid beschleunigt wird etc.

§ 7.

Komplex-Ionen. Anomale Reactionen.

Schwache Ionen bilden häufig mit anderen Molekeln oder durch Anlagerung an andere schwache Ionen Komplex-Ionen, indem sie sich so, ihrer geringen Elektroaffinität entsprechend, selbständiger Ionenbildung entziehen. Diese Komplex-Ionen sind stärker als ihre einzelnen Ionenbestandteile (Einzelionen), und bilden daher (s. § 3, S. 34) in der Regel sehr lösliche Salze, in denen die den Einzelionen eigentümlichen Fällungsreactionen nicht erfolgen, es sei denn, dass der Ionenkomplex in merklichem Grade in Einzelionen zerfällt, so dass von diesen trotz der Komplexbildung zur Reaction ausreichende Mengen vorhanden

sind. Umgekehrt lösen sich aus gleichem Grunde die Einzelionen-Fällungen in solchen Mitteln auf, die zur Bildung von Komplexen mit den Einzelionen Anlass geben. Komplexe Ionen haben häufig sehr verschiedene Farbe von der der Einzelionen, und können durch solche Farbänderungen erkannt werden.

So werden die hellblauen Cupri-Ionen durch die in Ammoniaklösung enthaltenen OH'-Ionen zunächst als Cupri-Hydroxyd gefällt, und die Lösung enthält dann nur eine der Löslichkeit dieses Hydroxyds entsprechende sehr geringe Menge von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die eine kaum merkliche Blaufärbung bedingt. Bei Zusatz von weiterem Ammoniak addiert sich das darin befindliche NH_3 zunächst an die wenigen in der Lösung gebliebenen $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und verwandelt sie in tiefblaue $[Cu . 2NH_3]^{\cdot\cdot}$ Cupri-Ammoniak-Ionen, die mit OH'-Ionen keinen Niederschlag geben. Da nun keine Cupri-Ionen mehr vorhanden sind, gehen aus dem Hydroxydniederschlag wieder einige Cupri-Ionen in Lösung, um ihre gestörte Sättigungskoncentration wiederherzustellen; dieselben fallen — genügende NH_3-Mengen vorausgesetzt — wiederum dem NH_3 anheim und so fort. bis entweder alles NH_3 oder alles Kupfer des Niederschlags in Kupferammoniak-Ionen übergegangen ist. In der Kupferammoniaklösung ist durch die OH'-Ionen weder einer Ammoniaklösung, noch einer Alkalilauge ein Kupferhydroxydniederschlag erhältlich, weil die dazu erforderliche Menge von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen fehlt. Dennoch sind die Cupri-Ammoniak-Ionen, wenn auch zu sehr kleinem Teil, in NH_3- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen dissociiert, und letztere sind, wenn auch nicht für OH', so doch für andere Reagentien nachweisbar, die nur diese minimalen $Cu^{\cdot\cdot}$-Koncentrationen zur Niederschlagsbildung erfordern, so für S''-Ionen, die demnach in Kupferammoniaklösung CuS fällen. Die hierdurch beseitigten $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen ergänzen sich aus den Cupri-Ammoniak-Ionen durch weiter erfolgende Dissociation in NH_3 und $Cu^{\cdot\cdot}$, letzteres wird wiederum von S''-Ionen beseitigt, und so fort, bis fast alles $Cu^{\cdot\cdot}$ derart in CuS übergeht.

Die gesättigte CuS-Lösung enthält noch immer, wenn auch nur Spuren von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, die sich mit Cyan-Ionen zu einem zweiwertigen komplexen farblosen Anion $[Cu(CN)_4]''$ vereinigen, in welchem die Koncentration der — physikalisch zwar immer noch messbaren — $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen derart gering ist, dass sie durch kein chemisches Reagens mehr nachweisbar ist. Deshalb geben Cyanidlösungen von Kupfer keine Fällungen oder, was nichts anderes ist, sämtliche Kupferfällungen lösen sich durch Cyan-Ionen auf.

Reihenfolge der **Elektroaffinitäten** einiger Kationen:

$K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$.

Reihenfolge der **Elektroaffinitäten** einiger Anionen:

(F', NO_3', ClO_3') (Cl', SO_4'') Br', J', PO_4''', CO_3'', CrO_4'', SiO_3'', SH', H_2BO_3', OH', CN', O'', S''.

Ionisationsverhältnisse.

Von den Lösungen der Elektrolyte enthalten viel Ionen (mit allen Reagentien nachweisbare Mengen) die Kombinationen der stärksten Kationen

$K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ mit allen Anionen;

ferner die löslichen Kombinationen von

$Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$	mit	NO_3', F', Cl', Br', J', SO_4''

wenig Ionen (nicht durch alle Reactionen nachweisbar)

$HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(CNS)_3$, $Fe(C_2H_3O_2)_3$, NH_4OH, H_2S, HCN, H_2CO_3.

Es sind hydrolytisch gespalten:

		Die Lösung enthält ausser den Komponenten der Formel	
$(NH_4)^{\cdot}_2$	CO_3'' S'' CrO_4''	OH', NH_3	HCO_3', CO_2, SH', H_2S CrO_3
$Ba^{\cdot\cdot}$,	CO_3''	OH'	CO_2 (als Reagens von sehr geringem OH'-Gehalt benutzt, s. S. 59, 104).
$K_2^{\cdot}$ $Na_2^{\cdot}$	CO_3'' S'' B_4O_7'' CrO_4'' SiO_3'' ZnO_2''	OH'	CO_2 SH', H_2S $B(OH)_3$ CrO_3 SiO_2 $Zn(OH)_2$, $Zn^{\cdot\cdot}$,

$K^{\cdot}$ $Na^{\cdot}$	CN' AlO_2'	OH'	HCN $Al(OH)_3$
$K_3^{\cdot}$ $Na_3^{\cdot}$	PO_4''' AsO_4'''	OH'	HPO_4'' $HAsO_4''$
$Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	Cl' SO_4''	$H^{\cdot}$	$Al(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $Fe(OH)_3$ oder basische Salze
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ $As^{\cdot\cdot\cdot}$ $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ $Hg^{\cdot\cdot}$ $Cu^{\cdot\cdot}$	mit allen Anionen	$H^{\cdot}$	$BiO^{\cdot}$, $Bi(OH)_3$ $SbO^{\cdot}$, $Sb(OH)_3$ $As(OH)_3$, H_2AsO_3' $Sn(OH)_4$, $HSnO_3'$, SnO_3'' $Hg(OH)^{\cdot}$ $Cu(OH)^{\cdot}$

Komplexe Ionen, die nicht alle Reactionen der in ihnen enthaltenen Kationen und Anionen zeigen:

$Fe(CN)_6''''$, $Fe(CN)_6'''$, $Fe(C_2O_4)_2''$, $Fe(C_2O_4)'$; $Co(CN)_6'''$; AgJ_2', $Ag(CN)_2'$, $Ag_2(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$; $Cu(CN)_4''$, $Cu(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$; $Zn(NH_3)n^{\cdot\cdot}$; $Cr(NH_3)n^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr(C_2O_4)_3'''$, $Co(NH_3)n^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni(NH_3)n^{\cdot\cdot}$, $Cd(NH_3)^{\cdot\cdot}$, $Cd(CN)_4''$, CdJ_4''; $HgCl_3'$ $HgBr_3'$, HgJ_3'; $PtCl_6''$; SiF_6''.

(Die mit NH_3 komplexen Kationen zeigen meist nur keine Reaction mit den relativ starken Anionen OH' und den Halogenen, während die schwächeren Anionen, insbesondere S'', mit den durch Dissociation des Komplexes vorhandenen Einzelionen noch reagieren) vgl. Theoret. Teil § 7.

II. Reactionen von Kationenbildnern.

Wasserstoff.

Wasserstoff bildet die einwertigen, farblosen Kationen $H^{\bullet}$.

Dieselben sind die charakteristischen Ionen der Säuren und werden durch die sehr empfindliche Reaction der Rotfärbung von blauem Lakmusfarbstoff erkannt.

Alle Säureeigenschaften (Geschmack, ätzende Wirkungen, etc.) hängen von der Anwesenheit und Koncentration der Wasserstoff-Ionen ab, die also für die Stärke der Säuren massgebend ist (s. S. 11). Selbst die schwachen Säuren sind meist so löslich, dass es für Wasserstoff-Ionen keine übliche Fällungsreaction giebt.*)

Wasserstoff-Ionen werden durch stärkere Kationenbildner (z. B. Zn, Fe) zu Wasserstoffgas entladen (s. S. 10).

Mit Hydroxyl-Ionen entsteht das fast völlig undissociierte Wasser.

Gruppe der Alkalimetalle
(K, Na, Li, NH_4).

Die hierher gehörigen Metalle bilden in den Lösungen ihrer Verbindungen durchgängig einwertige positive farblose Ionen. Sie besitzen eine sehr grosse Elektroaffinität d. h. Neigung, in Ionenform in Lösung zu gehen, sind also starke Kationen, weswegen sie mit fast allen Anionen

*) Die Anionen mancher organischer Säuren, wie Anissäure, könnten zur Fällung von $H^{\bullet}$-Ionen verwendet werden, da diese Säuren sehr unlöslich sind. Die übrigen $H^{\bullet}$-Reactionen sind aber soviel charakteristischer, dass eine Fällungsreaction kein Bedürfnis ist.

lösliche Verbindungen bilden, auch mit dem schwachen Hydroxyl-Ion. Die Lösungen ihrer Hydroxyde zeigen eine sehr weitgehende Dissociation und stellen infolge der sehr grossen Koncentration der Hydroxylionen die stärksten Basen dar. Die Lösungen der Alkalisalze mit schwachen Anionen (CO_3'', PO_4''' etc.) sind in wässeriger Lösung zum Teil hydrolytisch gespalten und enthalten OH'-Ionen, reagieren also alkalisch.

1. **Kalium.** K 39,15.

Das Kalium findet sich in der Natur in vielen Silikaten vor, z. B. im Feldspath und Glimmer. Durch Verwitterung gelangt das Kalium in den Ackerboden und wird von den Pflanzen aufgenommen. Kaliumverbindungen sind auch im Meerwasser vorhanden und finden sich in den durch Verdunstung von Meeresbecken entstandenen Salzlagern vor.

Flüchtige Kaliumverbindungen senden beim Glühen violette und rote Strahlen aus, die für das blosse Auge eine violette Färbung erzeugen. Von helleren Farbenstrahlungen (Gelb, Grün) werden die des Kaliums leicht verdeckt, doch kann auch dann der Nachweis des Kaliums geführt werden, wenn man den glühenden Kaliumdampf durch ein Indigoprisma (oder ein Kobaltglas) betrachtet, welches diese helleren Farben absorbiert, sodass eine rotviolette Färbung übrig bleibt. Der glühende Kaliumdampf wird erzeugt, indem man eine kaliumhaltige Substanz an einem umgebogenen Platindraht in die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners einführt.

Kaliumionen geben mit dem Anion der Kieselfluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6) einen weissen Niederschlag von Kieselfluorkalium:

$$2\,K^{\cdot} + SiF_6'' = K_2SiF_6.$$

Kaliumionen bilden mit dem Anion der Weinsäure $HC_4H_4O_6'$ einen weissen krystallisierten Niederschlag von primärem Kaliumtartrat:

$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = KHC_4H_4O_6.$$

Die Weinsäure als zweibasische (d. h. zwei als Ionen abspaltbare Wasserstoffatome besitzende) Säure kann sowohl ein zweiwertiges Anion $C_4H_4O_6''$ als auch ein einwertiges Ion $HC_4H_4O_6'$ bilden. Das bei der beschriebenen Reaction wirkende Ion ist das letztere, und das hiervon abgeleitete Salz heisst das saure oder primäre (s. S. 17). Ionen dieser Art sind in den Lösungen des primären (sauren) Natriumtartrats enthalten, welches daher zur Fällung benutzt wird.

Das entstandene primäre weinsaure Kalium (Weinstein) zeigt leicht Übersättigungserscheinungen. Unter einer übersättigten Lösung versteht man eine solche, die mehr von einem Körper enthält, als seiner Löslichkeit entspricht. Die Abscheidung des festen Körpers aus einer derartigen Lösung findet häufig erst dann statt, wenn eine Spur des Körpers im festen Zustande mit der Lösung in Berührung kommt. Die Abscheidung wird auch durch lebhafte Bewegung der Lösung befördert. Um also den Weinstein leicht zum Ausfallen zu bringen, wird mit einem Glasstabe an der inneren Wand des Reagenzcylinders gerieben, wodurch die Krystallisation sehr beschleunigt wird. Aus einer übersättigten Lösung scheidet sich der Niederschlag um so schneller ab, je grösser die Koncentration ist.

Kaliumionen reagieren mit dem Anion der Platinchlorwasserstoffsäure (H_2PtCl_6) unter Bildung eines gelben krystallisierten Niederschlages von Kaliumplatinichlorid (Kaliumchloroplatinat):

$$2K^{\cdot} + PtCl_6'' = K_2PtCl_6.$$

Das Platin muss als Metall in seinen Salzlösungen den positiv elektrischen Bestandteil bilden. In der Platinchlorwasserstoffsäure bildet aber das Platin mit dem Chlor zusammen ein Ion. Man nennt ein solches, das mehrere sonst allein als Ionen auftretende Bestandteile in einem grösseren Komplex enthält, ein komplexes Ion; das davon abgeleitete Salz ein komplexes Salz und die zugehörige Säure eine komplexe Säure (s. § 7 des theoretischen Teils). Auch das oben erwähnte Ion SiF_6'' der Kieselfluorwasserstoffsäure ist ein solches komplexes Ion.

2. **Natrium.** Na 23,05.

Das Natrium findet sich als Chlorid in weiter Verbreitung im Meerwasser und in Steinsalzlagen vor; auch in vielen Silikaten ist es vorhanden.

Die flüchtigen Na-Verbindungen senden im Glühzustande gelbe Strahlen aus.

Diese Reaction ist überaus empfindlich. Schon Spuren (bis zu $3 \cdot 10^{-7}$ Milligramm!) von Natrium, wie sie im Staub oder auf den Fingern stets vorhanden sind, genügen, um eine Gelbfärbung der Flamme hervorzubringen. Die Färbung ist aber dann nur von kurzer Dauer, während die Erscheinung bei Anwesenheit messbarer Mengen minutenlang anhält.

Das gelbe Natriumlicht verdeckt die Kaliumflamme für das blosse Auge vollständig. Das gelbe Licht wird aber durch ein Indigoprisma (oder Kobaltglas) zurückgehalten, so dass die gelbe Flamme, die ein Gemenge von Kalium und Natrium ergiebt, beim Betrachten durch ein solches Absorptionsmittel rot-violett erscheint.

Natriumionen ergeben mit dem zweiwertigen Anion der Pyroantimonsäure $H_2Sb_2O_7''$ einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium:

$$2\,Na^{\cdot} + H_2Sb_2O_7'' = \mathbf{Na_2H_2Sb_2O_7}.$$

3 **Lithium.** Li 7,03.

Das Lithium ist viel weniger weit verbreitet als die beiden vorhergehenden Elemente. Es findet sich nur in wenigen Silikaten, sowie in manchen Mineralquellen und Pflanzenaschen in kleinen Mengen vor.

In seinem Verhalten ist es dem Kalium und Natrium verwandt, doch nähert es sich bereits in einigen Reactionen den Metallen der nächsten Gruppe, indem seine Elektroaffinität merklich kleiner ist, als die der übrigen Alkalien.

Die charakteristische Flammenfärbung des Lithiums ist ein reines Rot. Lithiumionen geben mit den Anionen der Kohlensäure einen schwer löslichen Niederschlag von Lithiumkarbonat:

$$2\,Li^{\cdot} + CO_3'' = \mathbf{Li_2CO_3}.$$

Lithiumionen geben mit dem Anion der Phosphorsäure einen schwer löslichen Niederschlag von Lithiumphosphat:

$$3\,Li^{\cdot} + PO_4''' = \mathbf{Li_3PO_4}.$$

4. **Ammonium** NH_4 (Am) 18,07.

Ammonium ist nicht frei darstellbar; es ist aber als Ion wohl bekannt als der positive Bestandteil vieler stark dissociierter Salze, die aus Ammoniak und einer Säure entstehen. Das Ion $NH_4^{\cdot}$ verhält sich ähnlich wie die Kationen $K^{\cdot}$ oder $Na^{\cdot}$. Man bezeichnet eine Atomgruppe, die wie das Ammonium bei verschiedenen Reactionen der Verbindungen ihre Zusammensetzung beibehält, als ein Radikal.

Ammoniumionen geben mit dem Anion der Weinsäure

$HC_4H_4O_6'$ einen krystallisierten Niederschlag von primärem Ammoniumtartrat:

$$NH_4^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = NH_4HC_4H_4O_6.$$

Bezüglich des Niederschlages gilt das bei der analogen Reaction des Kaliums (S. 47) Gesagte.

Ammoniumionen geben mit dem Anion der Platinchlorwasserstoffsäure einen gelben, krystallisierten Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak):

$$2\,NH_4^{\cdot} + PtCl_6'' = (NH_4)_2PtCl_6.$$

Übergiesst man Ammoniumsalze mit Natronlauge, so entsteht Ammoniak. Zuerst verbindet sich das Hydroxylion der Natronlauge mit dem Ammoniumion zu dem wenig dissociierten Ammoniumhydroxyd (s. S. 29):

$$OH' + NH_4^{\cdot} = NH_4OH.$$

Das Ammoniumhydroxyd zersetzt sich dann teilweise weiter in Ammoniak und Wasser:

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O.$$

Beim Erhitzen der meisten Ammoniumsalze in einem trockenen Reagenzrohr beobachtet man das Auftreten eines weissen Sublimates. Es liegt das daran, dass zunächst durch die Erwärmung das Salz dissociiert, z. B. Salmiak (Chlorammonium) in Chlorwasserstoffgas und Ammoniak. In den kälteren Teilen des Röhrchens vereinigen sich die beiden Gase wieder, und das feste Salz scheidet sich an der kalten Wand des Probierröhrchens ab.

Eine Reaction für sehr geringe Mengen siehe später beim Quecksilber S. 72, 73.

Da das Ammoniak flüchtig ist, so bezeichnet man seine wässerige Lösung als ein flüchtiges Alkali im Gegensatz zu den vorhergehenden Metallen, deren Hydroxyde fixe Alkalien heissen.

Gruppe der Erdalkalimetalle
(Ba, Sr, Ca, Mg).

Die hierzu gehörigen Metalle bilden in ihren wässerigen Lösungen fast nur zweiwertige, positive, farblose Ionen. Die Elektroaffinität dieser Metalle ist noch recht bedeutend,

was daraus hervorgeht, dass dieselben aus **Wasser** Wasserstoff entwickeln können; doch ist ihre Elektroaffinität geringer wie die der Alkalimetalle, und es entstehen mit verschiedenen Anionen unlösliche Verbindungen; dementsprechend sind die **Hydroxyde** schon erheblich weniger löslich, als die der Alkalien, und zwar abnehmend löslich vom Baryum zum Magnesium. Die Hydroxydlösungen sind noch stark dissociiert, so dass sie fast so starke Basen wie die Hydroxyde der Alkalimetalle darstellen. Die basischen Eigenschaften des Magnesiumhydroxyds sind wegen seiner Schwerlöslichkeit und daraus folgender geringer OH′-Koncentration bereits ziemlich klein.

1. Baryum Ba 137,4.

Das Baryum findet sich in der Natur als Sulfat (Schwerspat) und als Karbonat (Witherit) vor.

Flüchtige Baryumverbindungen senden im Glühzustande grünes Licht aus. Die schwerflüchtigen (wie das Sulfat) befeuchtet man mit Salzsäure, um die Bildung des leichtflüchtigen Chlorides zu ermöglichen.

Baryumionen geben mit Hydroxylionen das in Wasser ziemlich lösliche Hydroxyd:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Ba(OH)_2}.$$

Einen Niederschlag erhält man deshalb nur in so koncentrierter Lösung, dass das Löslichkeitsprodukt $Ba^{\cdot\cdot} \times (OH')^2$ überschritten wird, was nur bei stark OH′-haltigen Basen, wie Natronlauge oder Kalilauge der Fall ist. Das wässerige Ammoniak ($NH_3 + H_2O = NH_4^{\cdot} + OH'$ s. S. 29) enthält ebenfalls Hydroxylionen, aber nur recht wenige, ist also nur eine schwache Base. Dieselbe ist daher nicht stark genug. um das $Ba^{\cdot\cdot}$ zu fällen. Häufig enthält aber das wässerige Ammoniak Kohlensäure, die es aus der Luft aufgenommen hat, und ergiebt dann einen Niederschlag, der der nächsten Reaction entspricht.

Baryumionen liefern mit Karbonationen einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag von Baryumkarbonat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{BaCO_3}.$$

Baryumionen vereinigen sich mit den Anionen der

Kieselfluorwasserstoffsäure zu unlöslichem, weissem Kieselfluorbaryum:

$$Ba^{\cdot\cdot} = SiF_6'' = \mathbf{BaSiF_6}.$$

Baryumionen werden mit Oxalationen als weisser, in Essigsäure wenig, in stärkeren Säuren leicht löslicher Niederschlag von Baryumoxalat gefällt:

$$Ba^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = \mathbf{BaC_2O_4}.$$

Baryumionen reagieren mit dem Phosphorsäureanion HPO_4'' unter Bildung von weissem secundärem Baryumphosphat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + HPO_4'' = \mathbf{BaHPO_4}.$$

Baryumionen geben mit Chromatanionen einen gelben, in Essigsäure unlöslichen, in stärkeren Säuren leicht löslichen Niederschlag von Baryumchromat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{BaCrO_4}.$$

Auch bei Anwendung des Anions der Dichromsäure Cr_2O_7'' bildet sich dieser Niederschlag unter Abspaltung von Chromsäureanhydrid CrO_3.

Baryumionen bilden mit Sulfationen einen in allen Mitteln unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \mathbf{BaSO_4}.$$

Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$) ist in Wasser wenig aber merklich löslich; eine Lösung von Gyps in Wasser (Gypswasser) enthält SO_4''-Ionen, die aber wegen der geringen Löslichkeit in sehr kleiner Koncentration vorhanden sind. Dieselben genügen jedoch, um mit $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen sofort einen Niederschlag zu erzeugen.

Wenn hier von unlöslichen Stoffen die Rede ist, so sei bemerkt, dass es absolut unlösliche Körper nicht giebt. Die hier als „unlöslich“ bezeichneten Verbindungen sind aber so schwer löslich, dass ihre Löslichkeit praktisch nicht in Frage kommt.

2. **Strontium.** Sr 87,6.

Das Strontium findet sich in der Natur in nicht sehr beträchtlichen Mengen als Sulfat (Cölestin) und Karbonat (Strontianit) vor.

Flüchtige Strontiumverbindungen senden im Glühzustande rote Strahlen aus (s. a. Baryum). Strontiumionen verhalten sich gegenüber OH', CO_3'', C_2O_4'' und HPO_4'' ganz so wie

die Baryumionen. Dagegen entsteht mit SiF_6'' und Cr_2O_7'' kein Niederschlag.

Strontiumionen geben mit CrO_4''-Ionen einen gelben Niederschlag, der im Gegensatz zu der analogen Baryumverbindung in Essigsäure löslich ist.

$$Sr^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = SrCrO_4.$$

Strontiumionen vereinigen sich mit Sulfationen zu einem sehr schwer löslichen, doch nicht so unlöslichen Niederschlage, wie die Baryumionen.

$$Sr^{\cdot\cdot} + SO_4'' = SrSO_4.$$

Auch die SO_4''-Ionen einer Gypslösung genügen, um mit Strontiumionen einen Niederschlag zu bilden. Während aber $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen sofort einen Niederschlag ergeben, tritt derselbe infolge der grösseren Löslichkeit bei $Sr^{\cdot\cdot}$-Ionen wegen der geringeren Übersättigung (s. S. 47) erst nach einiger Zeit auf.

3. **Calcium.** Ca 40.

Das Calcium findet sich in der Natur in weiter Verbreitung als Karbonat (Marmor, Kreide), als Sulfat (Gyps, Alabaster), als Phosphat, als Silikat und als Fluorid (Flussspat) vor.

Flüchtige Calciumverbindungen senden beim Glühen rotgelbe Strahlen aus.

Calciumionen verhalten sich gegen OH', CO_3'' und HPO_4'' ganz wie die vorhergehenden Metalle. Mit SiF_6'', CrO_4'' und Cr_2O_7'' entstehen keine Niederschläge.

Calciumionen geben mit Oxalationen einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = CaC_2O_4.$$

Calciumionen ergeben nur in koncentrierten Lösungen einen Niederschlag von Gyps ($CaSO_4 + 2 H_2O$) mit Sulfationen: $Ca^{\cdot\cdot} + SO_4'' = CaSO_4.$

4. **Magnesium.** Mg 24,36.

Das Magnesium findet sich in der Natur sehr weit verbreitet als Silikat und Karbonat (im Dolomit) vor.

Das Magnesium ist in seinem Verhalten den vorhergehenden Metallen ähnlich, doch nähert es sich in zahlreichen Reactionen bereits den Metallen der nächsten Gruppe

Magnesiumionen werden durch Hydroxylionen als Magnesiumhydroxyd, ein weisser Niederschlag, gefällt.

$$Mg^{\bullet\bullet} + 2\,OH' = \mathbf{Mg(OH)_2}.$$

Die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds ist zwar gering, doch nicht zu vernachlässigen, und das gelöste ist fast vollständig dissociiert, so dass diese gesättigte Magnesiumhydroxydlösung eine merkliche Quantität OH'-Ionen enthält, deren Koncentration von derselben Grössenordnung ist, wie die der schwach in $NH_4^{\bullet}$ und OH'-Ionen dissociierten Ammoniaklösungen. Deshalb wird durch die OH'-Ionen von Ammoniaklösungen Magnesium nur unvollständig gefällt (s. S. 37). Die Fällung bleibt ganz aus bei Gegenwart erheblicher Mengen von $NH_4^{\bullet}$-Ionen (die in Gestalt der stark dissociierten Ammonsalze zugesetzt werden können), da hierdurch die OH'-Koncentration der Ammoniaklösung unter das notwendige Maass sinkt.

Magnesiumionen geben bei Gegenwart von Ammonium-Ionen mit dem dreiwertigen Anion der Phosphorsäure PO_4''' einen weissen krystallwasserhaltigen ($6\,H_2O$) Niederschlag:

$$Mg^{\bullet\bullet} + NH_4^{\bullet} + PO_4''' = \mathbf{MgNH_4PO_4}.$$

Da der Niederschlag in Säuren ($H^{\bullet}$-Ionen) löslich ist, so wird durch Zusatz von Ammoniak das Entstehen von $H^{\bullet}$-Ionen verhindert, die stets bei der Bildung tertiärer Phosphate aus secundären (und primären) auftreten (s. S. 87, 88).

Magnesiumionen geben mit Karbonationen einen weissen Niederschlag, der aber nicht nur aus $MgCO_3$ besteht, sondern ein Gemenge des Karbonats und des Hydroxydes darstellt, da die als Fällungsmittel benutzten Alkalikarbonate in Folge der Hydrolyse (s. S. 39, 41, 43) stets OH'-Ionen neben CO_3''-Ionen enthalten.

Gruppe der Schwefelammoniummetalle

(Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Cr.)

Die hierher gehörigen Metalle verhalten sich analytisch insofern gleich, als ihre Ionen durch S''-Ionen in erheblicher Koncentration (Schwefelammonium) in Verbindungen übergeführt werden, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich sind, da deren $H^{\bullet}$-Ionen die S''-Koncentration (s. S. 37—39) zu stark vermindern. Die Metalle dieser Gruppe

bilden grossenteils zweiwertige Ionen vom Typus des Magnesiums, teilweise aber auch dreiwertige Ionen. Einige Metalle können sowohl Ionen der ersten als auch der zweiten Art bilden. Ihre Elektroaffinität ist wesentlich geringer, als diejenige der Metalle der vorigen Gruppe: sie entziehen sich daher öfters der selbständigen Ionenbildung durch Eintritt in komplexe Ionen, die nicht mehr die Reactionen der einfachen Ionen besitzen (anomale Reactionen. s. S. 41).

1. **Mangan.** Mn 55,0

Das Mangan kommt in der Natur in einer Reihe verschiedener Oxyde vor (Pyrolusit, Hausmannit, Braunit und Manganit).

Das Mangan bildet sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Kationen, von denen die letzteren aber ziemlich unbeständig sind. (s. Chlordarstellung S. 23). Infolge dessen werden hier nur die zweiwertigen Mangano-Ionen $Mn^{\cdot\cdot}$ besprochen werden.

Die Manganoionen sind blassrosa gefärbt.

Manganverbindungen ergeben eine amethystfarbene Phosphorsalz-Perle, die in der Reductionsflamme farblos wird.

Phosphorsalz ist $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$. Beim Erhitzen geht dieses Salz unter Abgabe von Wasser und Ammoniak in metaphosphorsaures Natrium $NaPO_3$ über. Beim Zusammenschmelzen von Metallen (oder Metallverbindungen) entsteht unter Sauerstoffaufnahme ein Salz der Ortho-Phosphorsäure, in der zwei Wasserstoffatome durch das Metallatom und das dritte durch Natrium ersetzt sind. Diese Salze sind durchsichtige, häufig charakteristisch gefärbte Gläser (Perlen). In analoger Weise wirkt Borax.

Die Reaction wird derart angestellt, dass an den umgebogenen Platindraht etwas Phosphorsalz gebracht wird, das in der Bunsenflamme zu einem klaren Glase schmilzt. Wird dieses mit einer Metalllösung oder etwas fester Substanz in Berührung gebracht und nochmals erhitzt, so entsteht die charakteristische Perle.

Häufig ist die Färbung der Perle verschieden, je nachdem die Erhitzung in der Oxydationsflamme (dem Teil der nicht leuchtenden Bunsenflamme, in dem Sauerstoff im Überschuss ist) oder der Reductionsflamme (wo Kohlenstoff im Überschuss ist) vorgenommen wird.

Manganoionen ergeben mit OH'-Ionen einen weissen Niederschlag von Manganohydroxyd:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Mn(OH)_2}.$$

Dieser Niederschlag wird allmählich braun, indem er sich durch den Sauerstoff der Luft in braunes Manganihydroxyd verwandelt.

Die Ausfällung von $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen durch die Hydroxylionen einer Ammoniaklösung werden durch Ammoniumsalze verhindert (s. Magnesium S. 53).

Manganoionen bilden mit CO_3''-Ionen einen weissen Niederschlag von Mangankarbonat:

$$Mn^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{MnCO_3}.$$

Manganoionen werden durch die S''-Ionen des Schwefelammoniums als fleischfarbiges Mangansulfid gefällt:

$$Mn^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{MnS}.$$

Dieser Niederschlag ist bei Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen löslich, selbst wenn diese nur die geringe Koncentration schwacher Säuren (Essigsäure) besitzen; es beruht dies auf der verhältnismässig starken Elektroaffinität des Mangans, die eine relativ grosse Löslichkeit des Sulfids, und damit eine so grosse S''-Ionen-Koncentration der MnS-Lösung bedingt, dass sie in Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen, wegen der Bildung von undissociiertem H_2S, nicht bestehen kann.

Ausser den oben erwähnten Kationen bildet das Mangan noch in Verbindung mit Sauerstoff Anionen, deren Reactionen bei den Anionen (s. S. 92) zu suchen sind.

Da diese Anionen Sauerstoff enthalten, so können sie durch Sauerstoffzuführung aus den Mangankationen entstehen. Schmilzt man ein Mangansalz auf einem Platinblech mit Soda und Salpeter zusammen, so entstehen Mangansäureanionen, die sich durch ihre charakteristische Grünfärbung zu erkennen geben. Kocht man ein Mangansalz mit Salpetersäure und Mennige, so entstehen Übermangansäureanionen, die durch ihre rote Färbung erkannt werden.

2. Zink. Zn 65,4.

Das Zink findet sich als Zinkspath (Edelgalmei $ZnCO_3$), als Silikat und als Sulfid (Zinkblende ZnS) vor.

Das Zink bildet ausschliesslich zweiwertige, farblose Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$.

Zinkionen ergeben mit OH'-Ionen einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd:

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Zn\,(OH)_2}.$$

Das Zinkhydroxyd kann als Säure fungieren, indem es H˙-Ionen abspaltet. Diese werden durch die OH'-Ionen der fixen Alkalien neutralisiert, und es entsteht eine Lösung, welche ausser Alkalikationen das Zinkat-Anion ZnO_2'' enthält. Zinkhydroxyd löst sich also in einem Überschuss von Natron- oder Kalilauge zu einer Alkali-Zinkat-Lösung auf.

Auch in Ammoniaklösung ist Zinkhydroxyd löslich, aber wegen der geringen OH'-Koncentration des wässerigen Ammoniaks nicht aus dem eben angegebenen Grunde, sondern weil komplexe Zink-Ammoniak-Kationen entstehen, die in Lösung gehen.

Zinkionen bilden mit den in wässerigen Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'- und CO_3''-Ionen einen Niederschlag, der ein Gemenge von $Zn(OH)_2$ und $ZnCO_3$ darstellt.

Zinkionen werden durch die S''-Ionen des Schwefelammoniums als weisses Zinksulfid gefällt.

$$Zn^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{ZnS}.$$

Der Niederschlag ist in H˙-Ionen löslich, aber wegen der kleinen Löslichkeit des ZnS (infolge der ziemlich geringen Elektroaffinität des Zinks) nur dann, wenn die H˙-Koncentration eine gewisse Höhe erreicht hat. Dies kann bei Gegenwart von Acet-Ionen nicht geschehen, da sie mit H˙ zu schwach dissociierter Essigsäure zusammentreten. (vgl. Mn S).

Daher fällt aus neutraler Lösung Zinksulfid mittels Schwefelwasserstoff nur soweit aus, bis die nach der Reaction

$$Zn^{\cdot\cdot} + H_2S = \mathbf{ZnS} + 2\,H^{\cdot}$$

entstehenden H˙-Ionen eine zu grosse Koncentration erreichen, die jedoch durch Zusatz von genügend Acetionen (Natriumacetat, nicht Essigsäure, welche zu wenig Acet-Ionen besitzt) so klein gehalten werden kann, dass die Ausfällung nicht verhindert wird.

Erhitzt man Zinksalze mit Natriumkarbonat auf Kohle vor dem Lötrohr, so entsteht ein Beschlag von Zinkoxyd, der in der Hitze gelb, in der Kälte weiss erscheint.

Die Lötrohrreactionen sind Reductionsreactionen und werden daher in der leuchtenden (viel Kohlenstoff enthaltenden) Flamme ausgeführt. Die Substanz wird in eine kleine Vertiefung der Holzkohle gebracht, die sich hierzu besonders eignet, weil sie erstens schwer verbrennlich ist, zweitens selbst als Reductionsmittel dient, drittens ein schlechter Wärmeleiter ist, so dass sie trotz der Erwärmung an einer Stelle mit der Hand gehalten werden kann, und viertens weil sie porös ist und deshalb Beschläge in grösserer Ausbreitung darstellt. Durch das Lötrohr kann die Flamme auf die Stelle der Holzkohle gerichtet werden, wo die Reduction stattfinden soll. Beim Erhitzen eines Salzes mit Natriumkarbonat wird das Metallkarbonat gebildet, das durch die Kohle unter Bildung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zu Metall reduciert wird. Ist dasselbe nicht flüchtig, so sind nach der Reaction auf der Holzkohle metallische Kügelchen (Metallkorn) zu sehen; ist das Metall merklich flüchtig, so verbrennt der gasförmig werdende Teil zu Metalloxyd, das sich an den kälteren Stellen der Kohle niederschlägt (Beschlag). Ist das Metall (wie das Zink) leicht flüchtig, so wird die gesamte Menge des Metalls gasförmig werden und nur ein Beschlag von Metalloxyd gebildet werden, während schwer flüchtige Metalle Metallkorn und Beschlag ergeben.

3. **Eisen.** Fe 56,0.

Das Eisen findet sich auf der Erde nur in äusserst geringen Mengen gediegen vor; dagegen ist es in zahlreichen Oxyden (Rot-, Braun-Eisenerz, Magneteisen, Raseneisenstein), als Sulfid (FeS_2 Schwefelkies) und als Karbonat (Spatheisenstein) in der Natur vorhanden.

Das Eisen bildet sowohl zweiwertige Ionen $Fe^{\cdot\cdot}$ (Fer*ro*ionen) als auch dreiwertige Ionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (Ferr*i*ionen). Beide sind in vielen Salzlösungen vorhanden. Die Ferroionen können leicht in Ferriionen umgewandelt werden, was bei Gegenwart o x y d i e r e n d e r Stoffe erfolgt, d. h. solcher, welche positive Ionenladungen abgeben oder negative aufnehmen, (s. z. B. Chlor S. 24.) Umgekehrt können durch r e d u c i e r e n d e Stoffe, d. h. solche, welche positive Ionenladungen aufzunehmen streben, (z. B. stark positiv-elektroaffine Metalle, wie Zn, Mg, etc.) auch die Ferriionen in Ferroionen übergeführt werden. Ausserdem bildet das Eisen noch komplexe Anionen, von denen be-

sonders die mit Cyan wichtig sind. Die Ferroionen sind grün, die Ferriionen gelbbraun gefärbt.

a. Ferroionen.

Ferroionen ergeben mit Hydroxylionen einen grünlich-weissen Niederschlag von Ferrohydroxyd:

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Fe(OH)_2}.$$

Dieser Niederschlag geht allmählich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in braunes Ferrihydroxyd über; den Übergang zeigen verschiedene Färbungen an.

Die Ausfällung des Ferroions als Hydroxyd kann durch die Anwesenheit hydroxylhaltiger organischer Stoffe, z. B. Zucker, gehindert werden, was auf Komplexbildung zurückzuführen ist. Diese Erscheinung lässt sich auch bei anderen Metallen dieser Gruppe beobachten.

Ferroionen vereinigen sich mit Karbonationen zu weissem Ferrokarbonat:

$$Fe^{\cdot\cdot} + CO_3'' = \mathbf{FeCO_3}.$$

Der weisse Niederschlag geht durch Oxydation allmählich in braunes Ferri-Hydroxyd über, was auf der hydrolytischen Wirkung des Wassers auf das oxydierte Ferrokarbonat beruht.

Ferroionen reagieren mit den Schwefelionen des Schwefelammoniums unter Bildung von schwarzem Eisensulfid:

$$Fe^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{FeS}.$$

Mit dem schwach dissociierten, also sehr wenig S''-Ionen enthaltenden Schwefelwasserstoff bildet sich wegen der geringen S''-Koncentration kein Niederschlag.

Ferroionen ergeben mit den Anionen der Ferricyanwasserstoffsäure einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau:

$$3\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,Fe(CN)_6''' = \mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}.$$

Die Ferricyanwasserstoffsäure enthält ausser $3H^{\cdot}$-Ionen das Anion $Fe(CN)_6'''$; dies ist eins von den vorhin erwähnten komplexen Ionen des Eisens, wo das Eisen ein Bestandteil des Säure-Ions ist. Das Eisen zeigt in den dieses komplexe Ion enthaltenden Verbindungen keine der Ionenreactionen des Eisens. Die Reactionen des Anions $Fe(CN)_6'''$ sind bei den Anionenreactionen (s. S. 92) zu suchen. Es liegt bei dieser Reaction mit dem Ferricyanwasserstoffion auf das Ferroion der interessante Fall vor, dass eine Eisenverbindung ein Reagens auf Eisenionen darstellt.

Die grünen Ferroionen geben mit Oxalat-Ionen einen gelbbraunen Niederschlag von Ferrooxalat, der durch weitere Oxalat-Ionen zu zweiwertigen komplexen Ferrooxalionen $[Fe(C_2O_4)_2]''$ mit rotbrauner Farbe gelöst wird.

Durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln (z. B. Salpetersäure) gehen die Ferroionen in Ferriionen über.

b. Ferriionen.

Ferriionen geben mit Hydroxylionen braunes, unlösliches Ferrihydroxyd:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = \mathbf{Fe(OH)_3},$$

welches auch durch die wenigen in Alkalikarbonatlösung enthaltenen OH'-Ionen entsteht. Ein Karbonatniederschlag erfolgt nicht, da eine Karbonatverbindung nicht beständig ist.

Bei der Fällung mit Karbonatlösungen entweicht CO_2, da die durch $Fe(OH)_3$-Fällung verringerte OH'-Koncentration wegen ihres hydrolytischen Gleichgewichts mit den Karbonat-Ionen auch eine entsprechende Verminderung dieser letzteren erfordert, was durch CO_2-Entwicklung erfolgt.

Noch weniger OH'-Ionen als in einer Sodalösung sind in „geschlämmtem Baryt“ vorhanden; derselbe stellt festes Baryumkarbonat neben einer Lösung dar, die entsprechend der geringen Löslichkeit des $Ba\,CO_3$ auch nur geringe Quantitäten von $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen, CO_3''-Ionen und OH'-Ionen enthält. Die OH'-Koncentration genügt jedoch, um Ferriionen in unlösliches Ferrihydroxyd umzuwandeln.

Ferriionen ergeben mit Phosphationen einen farblosen, in Essigsäure unlöslichen, in stärkeren Säuren löslichen Niederschlag von Eisenphosphat:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + PO_4''' = \mathbf{FePO_4}.$$

Ferriionen geben mit den Anionen der Sulfocyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure HCNS) eine blutrote Lösung:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,CNS' = Fe(CNS)_3.$$

Auch bei dieser Reaction beruht die Erscheinung darauf, dass die Ionen zu einer undissociierten (unelektrischen) Molekel zusammentreten. Während aber bei den vorher besprochenen Reactionen die undissociierten Molekeln als Niederschlag sich ausscheiden, bleibt hier der unelektrische Körper in Lösung und zeigt sich durch eine für ihn charakteristische, von der seiner Ionen völlig verschiedene Färbung an. Diese Reaction ist also keine Fällungs-, sondern eine Farbreaction. Das Auftreten einer andern als der gelbbraunen Ferri-Ionenfarbe zeigt das Verschwinden von Ferri-Ionen an.

Ferriionen geben mit den Anionen der Ferrocyanwasserstoffsäure einen blauen Niederschlag von Berliner Blau:

$$4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Fe(CN)_6'''' = Fe_4\,[Fe(CN)_6]_3.$$

Bezüglich der Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ gilt das über Ferricyanwasserstoffsäure (S. 58) Gesagte.

Ferriionen reagieren auch mit dem Anion der Ferricyanwasserstoffsäure; es entsteht hierbei eine (der Rhodanreaction analoge) braune Farbreaction. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure ergeben Ferro-Ionen einen hellblauen, durch Oxydation an der Luft in dunkles Berlinerblau übergehenden Niederschlag.

Ferriionen werden durch Schwefelwasserstoff zu Ferroionen reduziert:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2S = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H^{\cdot} + S.$$

Der Grund für die Reduction liegt darin, dass der Wasserstoff des undissociierten Schwefelwasserstoffs infolge seiner Elektroaffinität dem Ferriion eine Elektricitätsladung entzieht und als Ion in Lösung geht. Das Entstehen von $H^{\cdot}$-Ionen wird durch die Lakmusreaction erkannt.

Ferriionen werden auch durch Schwefelammonium wegen seines Gehaltes an H_2S, der infolge der teilweisen hydrolytischen Spaltung des $(NH_4)_2S$ vorhanden ist, zu Ferroionen reduziert, die ihrerseits mit den S''-Ionen von weiterem $(NH_4)_2S$ Ferrosulfid ergeben (s. S. 58).

Ferriionen geben mit Acetionen eine Lösung von kaum dissociiertem, rotbraunem Ferriacetat (Farbreaction)

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,C_2H_3O_2' = Fe\,(C_2H_3O_2)_3.$$

Dieses wird beim Erhitzen hydrolytisch gespalten, und es entsteht als Niederschlag basisches Ferriacetat (s. S. 41).

$$Fe\,(C_2H_3O_2)_3 + 2\,OH' = Fe(OH)_2\,C_2H_3O_2 + 2\;C_2H_3O_2'.$$

Die braunen Ferri-Ionen bilden mit Oxalat-Ionen einwertige grüne komplexe Ferrioxalat-Anionen $[Fe(C_2O_4)_2]'$.

Man beachte, dass die *Ferri* oxalat-Ionen nahezu die Farbe der *Ferro*-Ionen, und die *Ferro* oxalat-Ionen nahe diejenige der *Ferri*-Ionen besitzen.

4. **Kobalt.** Co 59,0.

Das Kobalt findet sich in der Natur als Speiskobalt ($CoAs_2$) und Glanzkobalt (CoSAs) vor.

Das Kobalt bildet zweiwertige Kobalto-Ionen $Co^{\cdot\cdot}$; es liefert jedoch auch dreiwertige, obwohl sehr schwach elektroaffine, Kobalti-Ionen $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, die deshalb fast ausschliesslich als Bestandteile komplexer Kationen oder Anionen bekannt sind.

Das Kobaltoion ist rot, während undissociierte Kobaltosalze meist blau sind. Lösungen mit viel $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen werden also rot, solche mit wenig $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen und viel undissociiertem Salz blau gefärbt erscheinen.

Kobaltsalze ergeben mit Phosphorsalz eine blaue Perle.

Kobaltoionen reagieren mit OH'-Ionen in der Wärme unter Bildung von hellrotem, durch Oxydation an der Luft sich bräunendem Kobaltohydroxyd:

$$Co^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Co(OH)_2.$$

In der Kälte entstehen blaue, basische Salze, die in der Wärme durch Hydrolyse das Hydroxyd bilden.

Kobalto-Ionen geben mit Ammoniak einen grünen bis blauen Niederschlag, der bei Abwesenheit grösserer Mengen von freiem Ammoniak (durch den Geruch zu konstatieren!) luftbeständig ist, in Ammoniaküberschuss dagegen allmählich unter Oxydation Kobalti-Ammoniak-Ionen bildet, die mit brauner Farbe in Lösung gehen.

Kobalto-Ionen sind in Gegenwart schwacher Anionen leicht oxydabel, und bilden Kobalti-Ionen, die sich mit diesen Anionen zu komplexen Anionen vereinigen:

Cyanionen liefern einen Niederschlag von Kobaltocyanid

$$Co^{\cdot\cdot} + 2\,(CN)' = Co\,(CN)_2,$$

durch Addition von weiterem CN′ entsteht (Oxydation), neutrales $Co\,(CN)_3$, und dieses bildet mit 3 CN′-Ionen das komplexe dreiwertige Anion $Co\,(CN)_6'''$, analog dem Ferricyan-Ion.

Auch das nicht oxydierte Kobalt*o*cyanid liefert durch Cyanaddition ein Komplex-Ion, welches nach dem Typus des Ferrocyanions 4(CN)′-Ionen enthält und als vierwertiges Kobaltocyananion $[Co(CN)_6]''''$ auftritt. Dasselbe ist sehr oxydabel und geht durch den Sauerstoff der Luft in das obige Kobalt*i*cyan-Ion über.

Nitrit-Ionen $(NO_2)'$ liefern ebenfalls ein komplexes Ion der Zusammensetzung $[Co\,(NO_2)_6]'''$ (analog dem Kobalticyan-Ion) von gelber Farbe. Dasselbe bildet mit K˙-Ionen einen schwerlöslichen gelben Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Kobaltoionen werden durch Alkalikarbonatlösungen als ein Gemisch von Hydroxyd und Karbonat mit rötlicher Farbe gefällt.

Bei Anwendung von Ammoniumkarbonatlösung löst sich der Niederschlag, indem er sich oxydiert, unter Bildung komplexer Kobalti-Ammoniak-Ionen mit roter Farbe auf.

Kobaltoionen reagieren mit den S″-Ionen des Schwefelammoniums unter Bildung von schwarzem Kobaltsulfid:

$$Co^{\cdot\cdot} + S'' = Co\,S.$$

Über die Nichtwirksamkeit des Schwefelwasserstoffs siehe S. 38.

Dieser Niederschlag von CoS ist insofern besonders interessant, als er in saurer (H˙-Ionenhaltiger) Lösung nicht entsteht (sehr wenig H˙-Ionen enthaltende Säuren, wie die Essigsäure, verhindern allerdings die Fällung nicht) und dennoch nicht in verdünnten Säuren löslich ist. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Zeitphänomen, indem das CoS sich in verdünnten Säuren nur so langsam löst, dass es als unlöslich erscheint.

5. **Nickel.** Ni 58,7.

Gediegen findet sich dasselbe nur in Meteorsteinen vor; sonst ist es, fast stets von Kobalt begleitet, hauptsächlich als Kupfernickel (NiAs) und Nickelglanz (NiAsS) in der Natur vorhanden.

Das Nickel, obgleich in einem Oxyd Ni_2O_3 bekannt, bildet keine dreiwertigen Ionen, sondern ausser einigen komplexen Anionen fast durchgängig zweiwertige $Ni^{\cdot\cdot}$-Kationen. Wird das Oxyd Ni_2O_3 in Salzsäure gelöst, so bilden sich keine $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, sondern es entstehen unter Abgabe einer ($^{\cdot}$) Ladung $Ni^{\cdot\cdot}$-Ionen, wodurch gleichzeitig ein Cl'-Ion seine negative Ladung abgeben muss und in Verbindung mit einem zweiten, in derselben Weise entstandenen Chlor-Atom als unelektrische Chlorgas-Molekel entweicht.

Nickelverbindungen geben eine Phosphorsalzperle, die in der Hitze gelbrot, in der Kälte gelb gefärbt ist.

Nickelionen sind g r ü n.

Nickelionen geben mit OH'-Ionen einen grünen Niederschlag von Nickelhydroxyd:

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Ni(OH)_2}.$$

Bei Anwendung von Ammoniak löst sich das grüne Nickelhydroxyd in überschüssigem NH_3 auf, indem komplexe Nickel-Ammoniak-Kationen entstehen. Dieselben sind b l a u gefärbt; das grüne $Ni(OH)_2$ löst sich also in NH_3 zu einer blauen Flüssigkeit auf.

Nickelionen ergeben mit den in den Lösungen von Alkalikarbonaten vorhandenen OH'- und CO_3''-Ionen einen Niederschlag, der ein Gemenge von $NiCO_3$ und $Ni(OH)_2$ ist. Bei Benutzung von Ammoniumkarbonatlösung als Fällungsmittel wird der Niederschlag wieder aufgelöst, was ebenfalls auf der Bildung von komplexen Nickel-Ammoniak-Kationen beruht.

Nickelionen werden durch das Schwefelion des Schwefelammoniums als schwarzes Sulfid gefällt.

$$Ni^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{NiS}.$$

Die Löslichkeitsverhältnisse des NiS in Säuren sind die gleichen, wie von CoS (s. S. 62).

Nickel-Ionen geben mit Cyan-Ionen einen grünlichen Niederschlag von Nickelcyanid

$$Ni^{\cdot\cdot} + 2\,(CN)' = \mathbf{Ni(CN)_2};$$

dieses bildet durch Addition von 2 $(CN)'$-Ionen das kom-

plexe zweiwertige Anion $[Ni(CN)_4]''$, welches lösliche Alkaliverbindungen liefert, sodass der Niederschlag von Nickelcyanid im Überschuss von Kaliumcyanid sich auflöst. Die komplexen Cyanionen des Nickels besitzen also andere Zusammensetzung als die des Eisens und Kobalts.

Durch Oxydation dieser Lösung mit Bromwasser und Natronlauge (Hypobromit) oder Natriumhypochlorit bildet sich als schwarzer Niederschlag die einzige beständige Verbindung des dreiwertigen Nickels, Nickelsuperoxyd $\mathbf{Ni_2O_3}$.

6. **Aluminium.** Al 27,1.

Das Aluminium ist in der Natur sehr weit verbreitet in zahlreichen Silikaten (Thon, Kaolin, Feldspat, Glimmer). Auch das Oxyd (Rubin, Saphir, Korund, und als Anion der Spinelle) findet sich in der Natur vor.

Das Aluminium bildet in seinen Salzen fast ausschliesslich dreiwertige, farblose Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

Das Aluminium ist ein schwaches Kation, auf dessen Verbindungen daher das Wasser hydrolytisch spaltend einwirkt, wie die folgenden Reactionen beweisen.

Aluminiumionen geben mit OH'-Ionen selbst in sehr geringen Quantitäten einen voluminösen weissen Niederschlag des äusserst schwerlöslichen Aluminiumhydroxyds. Die minimalen OH'-Koncentrationen in Alkalikarbonatlösungen, in Ammoniaklösungen, selbst bei Zusatz von Ammonsalzen, und im Schwefelammonium genügen zu einer vollständigen Ausfällung.

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = \mathbf{Al(OH)_3}.$$

Diese Fällung kann a fortiori durch Kali- oder Natronlauge erzielt werden. Benutzt man diese Basen, so beobachtet man, dass der zunächst entstandene Niederschlag sich im Überschuss wieder auflöst. Es hat dies seinen Grund darin, dass das $Al(OH)_3$ als Säure fungieren kann, indem es $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet, welche durch die OH'-Ionen der fixen Alkalien neutralisiert werden, und die Lösung ausser den Alkali-Kationen schwache Aluminium und Sauerstoff enthaltende Anionen (wahrscheinlich AlO_2') enthält; die nur in solchen stark alkalischen Lösungen existenzfähigen, weil hydrolytisch spaltbaren Salze, nennt man A l u m i n a t e. Die Spinelle sind ebenfalls solche Aluminate.

Aluminiumionen ergeben mit den Anionen der Phosphorsäure eine unlösliche, weisse Verbindung von Aluminiumphosphat:

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + PO_4''' = AlPO_4.$$

Aluminiumacetat, das aus $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen und Acetionen entsteht und eine wenig dissociierte Verbindung darstellt, wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und fällt beim Kochen als basisches Aluminiumacetat aus:

$$Al\,(C_2H_3O_2)_3 + nOH' = Al\,(C_2H_3O_2)_{3-n}\,(OH)_n + n\,C_2H_3O_2'.$$

Die freiwerdenden Acetionen verbinden sich teilweise mit den infolge der OH'-Ionenbindung im Niederschlage zur Verfügung stehenden $H^{\cdot}$-Ionen zu undissociierter Essigsäure, die durch ihren Geruch deutlich wahrnehmbar ist.

Ein Salz, das wie der letztgenannte Niederschlag ausser Säureanionen noch OH'-Anionen enthält, heisst ein basisches Salz.

7. **Chrom.** Cr 52,1.

Das Chrom findet sich in der Natur als Chromeisenstein und Rotbleierz ($PbCrO_4$) vor.

Das Chrom bildet in den wässerigen Lösungen seiner Salze sowohl zweiwertige Ionen $Cr^{\cdot\cdot}$ (dem Magnesium entsprechend) als auch dreiwertige Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ (dem Aluminium analog). Die zweiwertigen Chromo-Ionen sind äusserst unbeständig, indem sie sich zu dreiwertigen oxydieren. Sie besitzen blaue, die Chromi-Ionen violette Farbe. Letztere Salze werden leicht, namentlich beim Erhitzen, durch innere Komplexbildung grün.

Die Chromi-Ionen verhalten sich gegenüber dem Hydroxyl ganz so wie Aluminiumionen; sie werden also als Hydroxyd sowohl durch Karbonat-, $(NH_4)_2S$-, NH_3- und Alkali-Lösungen gefällt.

Zu bemerken ist nur, dass im Gegensatze zum Aluminium bei der Einwirkung von NH_3-Lösung die Chromi-Ionen merklich NH_3 addieren und verschiedene komplexe Chromi-Ammoniak-Ionen (z. B. $[Cr\,(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}$) liefern, die

rötliche Farbe besitzen und lösliche Hydroxylverbindungen bilden, sodass der Niederschlag von $Cr(OH)_3$ durch NH_3 teilweise mit rötlicher Farbe gelöst wird.

Chromverbindungen geben beim Schmelzen mit Phosphorsalz eine grüne Perle.

Ausser den $Cr^{\cdot\cdot}$- und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen bildet das Chrom zusammen mit Sauerstoff noch Ionen; in denen es den Charakter eines A n i o n s besitzt. Die Reactionen dieser Ionen siehe bei den Anionen S. 93.

Da diese Anionen Sauerstoff enthalten, so können sie leicht aus Chromkationen gebildet werden, wenn man den letzteren Sauerstoff zuführt, was z. B. dadurch erreicht wird, dass man Chromsalze auf einem Platinblech (oder in der Drahtöse) mit Soda und Salpeter zusammenschmilzt. Das Entstehen der chromhaltigen Anionen wird durch die für diese charakteristische Gelbfärbung angezeigt.

Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe

(Cd, Pb, Cu, Hg, Ag, Bi, Sn, Sb, As).

Die Metalle dieser Gruppe haben die gemeinsame Eigenschaft, mit S''-Ionen sehr kleiner Koncentration, also in mässig koncentrierten Säuren unlösliche, Sulfide zu geben (s. S. 39).

Ihre Elektroaffinität ist nahe gleich oder geringer als die des Wasserstoffs im Gegensatz zu den Metallen der vorhergehenden Gruppen.

Dies bedingt die Unlöslichkeit der Sulfide in Säuren, denn bei ihrer Lösung würden Metall-Ionen unter Entladung von $H^{\cdot}$-Ionen entstehen. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen dadurch lösend auf einige Sulfide, dass sie dieselben zu Sulfaten oxydiert. Komplexionenbildung ist häufig.

Die hierher gehörigen Metalle lassen sich in zwei Gruppen teilen, indem die Sulfide einiger von ihnen, der edleren, unter Addition von S''-Ionen aus Schwefelammonium komplexe Anionen bilden, deren Ammoniumverbindungen löslich sind,

während die Schwefelverbindungen der anderen keine Komplexe bilden, also in Schwefelammonium unlöslich sind.

A. Metalle, deren Sulfide in Schwefelammonium unlöslich sind.

1. **Cadmium.** Cd 112.

Das Cadmium findet sich nur in geringer Menge auf der Erde vor, und begleitet das Zink sehr häufig in seinen Erzen.

Das Cadmium bildet ausschliesslich zweiwertige, positive Kationen.

Cadmiumionen bilden mit OH'-Ionen einen weissen Niederschlag von Cadmiumhydroxyd:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = Cd(OH)_2.$$

Bei Anwendung von Ammoniak löst sich der Niederschlag im Ueberschuss wieder auf, indem komplexe Cadmium-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Verbindungen löslich sind.

Cadmiumionen ergeben mit Karbonationen einen weissen Niederschlag von Cadmiumkarbonat:

$$Cd^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CdCO_3.$$

Cadmiumionen werden durch Schwefelwasserstoff als gelbes Cadmiumsulfid gefällt:

$$Cd^{\cdot\cdot} + S'' = CdS.$$

Cadmiumionen werden als metallisches Cadmium durch metallisches Zink gefällt (s. S. 15, 35, 43):

$$Cd^{\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Cd.$$

Cyanionen ergeben mit Cadmiumionen einen Niederschlag von Cadmiumcyanid:

$$Cd^{\cdot\cdot} + 2\,CN' = Cd(CN)_2.$$

Unter Addition von 2 CN'-Ionen geht dieses Cyanid in das komplexe Anion $[Cd(CN)_4]''$ über, dessen Alkaliverbindungen löslich sind. Dieses komplexe Anion dissociiert aber verhältnismässig viel $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen ab, so dass durch Schwefelwasserstoff gelbes CdS ausgefällt werden kann.

Da die gesättigte Cadmiumcyanidlösung noch mehr $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionen als der Komplex $[Cd(CN)_4]''$ enthält, so wird das weisse Cyanid a fortiori in gelbes CdS verwandelt (s. S. 40).

Das Cadmium schmilzt und verflüchtigt sich vor dem Lötrohr unter Bildung eines braunen Beschlages (Cd O).

2. **Blei.** Pb 206,9.

Das Blei findet sich auf der Erde hauptsächlich als Bleiglanz (Pb S) vor; andere wichtige Bleierze sind Weissbleierz ($PbCO_3$), Rotbleierz ($PbCrO_4$) und Gelbbleierz ($PbMoO_4$).

Das Blei bildet zweiwertige und vierwertige farblose Kationen; da die letzteren sehr unbeständig und deshalb selten sind, sollen nur erstere behandelt werden.

Bleiionen ergeben mit OH′-Ionen einen weissen Niederschlag von Bleihydroxyd:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Pb(OH)_2}.$$

Dieser Niederschlag löst sich in fixen Alkalien auf, weil lösliche Alkalisalze eines Anions PbO_2'' (Plumbite) entstehen (s. Zink und Aluminium S. 56, 64). Dagegen ist das Hydroxyd in Ammoniak unlöslich, weil keine komplexen Blei-Ammoniak-Kationen gebildet werden.

Bleiionen bilden mit den in Alkalikarbonatlösungen vorhandenen OH′- und CO_3''-Ionen einen weissen Niederschlag, ein Gemenge von $PbCO_3$ und $Pb(OH)_2$.

Bleiionen werden durch Sulfationen als weisses Bleisulfat gefällt:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' = \mathbf{PbSO_4}.$$

Dieser Niederschlag löst sich in einer ammoniakalischen Weinsäurelösung auf, was auf der Bildung komplexer Ionen beruht.

Bleiionen werden durch Cl′-Ionen als weisses Bleichlorid ausgefällt:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = \mathbf{PbCl_2}.$$

Dieses Salz ist in der Kälte in Wasser schwer, in der Wärme erheblich leichter löslich

Ähnlich verhalten sich Br′- und J′-Ionen: sie geben weisse resp. gelbe Niederschläge.

Bleiionen ergeben mit Chromationen einen gelben Niederschlag (Chromgelb):

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{PbCrO_4}.$$

Auch bei Anwendung des Anions der Dichromsäure Cr_2O_7'' entsteht dieser Niederschlag (s. Baryum S. 51).

Bleiionen bilden mit den S″-Ionen des Schwefelwasserstoffs schwarzes Bleisulfid:

$$Pb^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{PbS}.$$

Bleiionen werden durch Zink als Blei (Bleibaum) niedergeschlagen (s. Seite 15, 35, 43):

$$Pb^{\cdot\cdot} + Zn = \mathbf{Pb} + Zn^{\cdot\cdot}.$$

Bleiverbindungen ergeben vor dem Lötrohr mit Soda erhitzt Metallkorn und (gelben) Beschlag (PbO).

3. **Kupfer.** Cu 63,6.

Das Kupfer findet sich in der Natur gediegen vor; von seinen Erzen seien erwähnt: Rotkupfererz (Cu_2O), Malachit und Lasur (basische Karbonate), Kupferglanz (Cu_2S) und Kupferkies ($CuFeS_2$).

Das Kupfer bildet sowohl zweiwertige als auch einwertige Ionen. Die ersteren sind die häufigeren. Verbindungen einwertiger Cuproionen bilden sich aus Cupriionen vornehmlich mit schwachen Anionen wie J', CN', CNS'; sie sind durchweg farblos und schwerlöslich.

So ergiebt

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2J' = \mathbf{CuJ} + \mathbf{J}.$$

Die Ausscheidung und Färbung des auftretenden freien Jods wird durch SO_2-Zusatz beseitigt.

Analytisch sind hauptsächlich die blauen, zweiwertigen Cupriionen wichtig.

Da Cupriionen blau sind, so müssen alle neben farblosen Ionen nur Cupriionen enthaltenden Lösungen blau sein. Cuprichlorid ist undissociiert wie in festem Zustande gelb. Seine koncentrierte Lösung, die undissociiertes Salz neben blauen Ionen enthält, zeigt als Mischfarbe grün. Je mehr die Koncentration des undissociierten Anteils sinkt (z. B. durch Verdünnung), desto mehr nähert sich die Farbe dem Blau der Ionen (s. S. 37).

Kupferverbindungen geben in der Oxydationsflamme eine grüne Phosphorsalzperle, die in der Reductionsflamme rot wird (durch ausgeschiedenes Kupferoxydul Cu_2O).

Cupriionen geben mit OH'-Ionen blaues Kupferhydroxyd:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Cu(OH)_2}.$$

Weinsäure, Zucker und andere OH-haltige organische Stoffe bilden Cu-Komplex-Ionen, verhindern daher die Fällung (z. B. Fehling'sche Lösung).

Beim Erhitzen geht das Hydroxyd leicht unter Abgabe von Wasser in schwarzes Oxyd CuO über.

Bei Anwendung von Ammoniak wird der Niederschlag von $Cu(OH)_2$ zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, indem Cupri-Ammoniak-Kationen $[Cu . 2 NH_3]^{••}$ entstehen, deren Salze löslich sind.

Cupriionen werden durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Sulfid gefällt:

$$Cu^{••} + S'' = \mathbf{CuS}.$$

Das Sulfid löst sich etwas in Schwefelammonium wegen dessen durch Hydrolyse bedingten NH_3-Gehalts, indem sich Cupri-Ammoniak-Ionen bilden.

Cupriionen ergeben mit den in wässerigen Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'- und CO_3''-Ionen ein blaues Gemenge von Kupferkarbonat und Kupferhydroxyd.

Cupriionen bilden mit dem Anion der Ferrocyanwasserstoffsäure braunes Cupriferrocyanid:

$$2 Cu^{••} + [Fe(CN)_6]'''' = \mathbf{Cu_2[Fe(CN)_6]}.$$

Cupriionen bilden mit Cyanionen ein unlösliches Cyanid:

$$Cu^{••} + 2 CN' = \mathbf{Cu(CN)_2}.$$

Dieses Cyanid geht durch Addition von 2 CN'-Ionen in das farblose Anion $Cu(CN)_4''$ über, dessen Alkalisalze leicht löslich sind. Das Anion wird im Gegensatz zu dem analogen Cadmiumcyanidanion durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, da das Kupfer viel fester als das Cadmium im Komplex haftet.

Kupferverbindungen, mit Soda vor dem Lötrohr geschmolzen, geben rotes Kupfer-Metallkorn.

Dasselbe ist auf der schwarzen Kohle schwer zu sehen. Um dasselbe deutlich zu erkennen, wird die geschmolzene Masse von der Kohle in einen Achatmörser gebracht und dort zerrieben. Bei Zusatz von Wasser sinken die schweren Metallteilchen schnell zu Boden, während die leichtere Kohle suspendiert bleibt und fortgegossen werden kann. Nach mehrmaligem „Schlämmen" sind die roten, glänzenden Kupferflitterchen deutlich zu sehen.

4. **Quecksilber.** Hg 200,3.

Das Quecksilber findet sich in der Natur wesentlich nur als Zinnober (HgS) vor, in den manchmal kleine Quecksilberkügelchen ein, gesprengt sind.

Das Quecksilber bildet sowohl scheinbar einwertige (Mercur*o*-) als auch zweiwertige (Mercur*i*-)Ionen. Beide Ionenarten sind farblos.

a) Mercuroionen.

Die Mercuro-Salze haben ein Molekulargewicht, welches der verdoppelten einfachen Formel entspricht; das Mercuro-Ion ist also ein zweiwertiges Doppel-Ion $[Hg.Hg]^{\cdot\cdot}$.

Mercuroionen werden durch Kupfer als Quecksilber gefällt (s. Seite 15, 35, 43).

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + Cu = Cu^{\cdot\cdot} + \mathbf{2\,Hg}.$$

Mercuroionen werden durch schweflige Säure zu Metall reduciert.

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + SO_3'' + H_2O = SO_4'' + \mathbf{2\,Hg} + 2\,H^{\cdot}.$$

Die Reaction beruht darauf, dass das SO_3''-Anion in das Sulfatanion verwandelt wird. Der dazu notwendige Sauerstoff stammt aus einer Wassermolekel, dessen Wasserstoffatome den Mercuroionen die Elektricitätsladungen entziehen und $H^{\cdot}$-Ionen bilden, während unelektrisches Quecksilber abgeschieden wird.

Mercuroionen bilden mit OH'-Ionen einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul (Hg_2O), das sich leicht in Quecksilberoxyd (HgO) und Quecksilber zersetzt:

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Hg_2O} + H_2O \quad \text{und} \quad \mathbf{Hg_2O} = \mathbf{HgO} + \mathbf{Hg}.$$

Es entsteht also nicht wie meistens ein Hydroxyd, sondern unter Abgabe von Wasser ein Oxyd. Je schwächere Ionen die Metalle bilden, um so leichter bilden sie mit OH'-Ionen Oxyde statt Hydroxyden.

Ammoniaklösung wirkt auf Mercuroionen dadurch, dass komplexe Merkuro-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Salze schwarz und unlöslich sind.

Mercuroionen ergeben mit Cl'-Ionen einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid (Kalomel):

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' = \mathbf{Hg_2Cl_2}.$$

Durch Zusatz von Ammoniak wird dieser weisse Niederschlag in das schwarze unlösliche Mercuro-Ammoniak-Chlorid verwandelt (s. vorige Reaction).

Mercuroionen ergeben mit J'-Ionen grünlich-gelbes Mercurojodid:

$$[Hg.Hg]^{\cdot\cdot} + 2\,J = \mathbf{Hg_2J_2}.$$

Dieser Niederschlag geht leicht in Mercurijodid über:

$$Hg_2J_2 = Hg + HgJ_2.$$

Über das Verhalten dieses letzteren gegen Jodionen siehe nachher bei Mercuriionen.

Mercuroionen werden durch die S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs als Sulfür Hg_2S gefällt, das sich sofort in das schwarze Sulfid HgS und Hg zersetzt:

$$(Hg_2)^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{HgS} + \mathbf{Hg}.$$

Durch Kochen mit koncentrierter Salpetersäure werden Mercuroionen in Mercuriionen übergeführt.

b) Mercuriionen.

Mercuriionen bilden mit Sauerstoffsäuren Salze, die hydrolytisch sehr leicht zersetzt werden, weswegen nur bei Gegenwart von viel freier Säure klare Lösungen entstehen (z. B. Mercurinitrat).

Mercuriionen ergeben mit OH'-Ionen gelbes, in koncentrierten heissen Lösungen rotes Oxyd:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{HgO} + H_2O.$$

Es entsteht also kein Hydroxyd, sondern unter Wasseraustritt ein Oxyd.

Ammoniak ergiebt mit Mercuriionen komplexe Mercuri-Ammoniak-Kationen, deren Salze weiss und unlöslich sind.

Mercuriionen ergeben mit den in Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'- und CO_3''-Ionen ein rotbraunes Gemenge von Oxyd und Karbonat.

Zinnchlorür ergiebt mit Mercuriionen zuerst weisses, unlösliches Mercurochlorid und dann graues, metallisches Quecksilber. (Erklärung dieser Reaction s. Zinn, Seite 76.)

Mercuriionen ergeben mit J'-Ionen einen erst gelben, schnell rot werdenden Niederschlag von Mercurijodid (in trockener Form über 130° erhitzt, wird er gelb, beim Abkühlen wieder rot):

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2\,J' = \mathbf{HgJ_2}.$$

Dieser Niederschlag addiert Jodionen und bildet das farblose komplexe einwertige Anion $[HgJ^3]'$, dessen Alkalisalze löslich sind. Analoge komplexe Anionen bilden auch die anderen Halogen-Ionen Cl' und Br', in deren Lösungen OH'-Ionen keinen Niederschlag hervorrufen. Vielmehr ist HgO in stark Br' und Cl'-Ionen-haltigen

Lösungen löslich. Bringt man eine alkalische Lösung von $KHgJ_3$ (Nessler's Reagens) mit selbst geringen Spuren von Ammoniak zusammen, so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag von $NHg_2J + H_2O$. (Feinste Reaction auf Ammoniak.)

Mercuriionen ergeben mit den S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs schwarzes Quecksilbersulfid:

$$Hg^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{HgS}.$$

Dasselbe vermag sich bei Gegenwart von viel S''-Ionen mit diesen zu einem Komplexanion zu vereinigen, und löst sich deshalb in einer alkalischen K_2S-Lösung, nicht aber in dem S''-ärmeren $(NH_4)_2S$.

Quecksilberoxyd reagiert mit CN'- oder J'-Ionen unter Bildung von Mercuricyanid oder -jodid und Abscheidung von OH'-Ionen:

$$\mathbf{HgO} + H_2O + 2\,J' = \mathbf{HgJ_2} + 2\,OH'.$$

Diese Reaction hat ihren Grund darin, dass die Koncentration der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen im Cyanid (wegen verschwindender Dissociation) resp. Jodid (wegen geringerer Löslichkeit) viel kleiner als in der gesättigten HgO-Lösung ist. Es ist dies einer der seltenen Fälle, wo OH'-Ionen in Freiheit gesetzt werden. $Hg(CN)_2$ ist wegen Mangel sowohl an $Hg^{\cdot\cdot}$, wie CN' ungiftig!

Erhitzt man festes Mercurichlorid in einem trockenen Röhrchen, so erhält man ein weisses Sublimat. Erhitzt man Mercurichlorid mit Natriumkarbonat, so erhält man ein Sublimat von grauen Quecksilberkügelchen.

Der Grund hierfür liegt darin, dass zunächst beim Erhitzen Quecksilberkarbonat entsteht, das beim weiteren Erwärmen zu Metall reduciert wird.

5. **Silber.** Ag 107,93.

Das Silber kommt gediegen in geringer Menge in der Natur vor; seine wichtigsten Erze sind Silberglanz (Ag_2S) und Rotgültigerz (Ag_3AsS_3 und Ag_3SbS_3).

Das Silber bildet ausschliesslich einwertige, positive, farblose Ionen.

Silberionen bilden mit OH'-Ionen schwarzes Silberoxyd:

$$2\,Ag^{\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Ag_2O} + H_2O.$$

Die Lösung des Ag_2O enthält einige OH'-Ionen, die an ihrer Lakmusreaction kenntlich sind.

Analog wie beim Quecksilber entsteht auch hier kein Hydroxyd, sondern ein Oxyd.

Ag_2O ist löslicher als AgJ (s. unten) und reagiert deshalb mit KJ unter Erzeugung von OH'-Ionen (vgl. HgO, Seite 73).

Bei der Verwendung von Ammoniak löst sich der Niederschlag von Ag_2O wieder auf, indem komplexe Silber-Ammoniak-Kationen $[Ag_2 . 3\, NH_3]^{\cdot\cdot}$ entstehen.

Silberionen geben mit Phosphationen einen gelben Niederschlag von Silberphosphat:

$$3\, Ag^{\cdot} + HPO_4'' = \mathbf{Ag_3PO_4} + H^{\cdot}.$$

Zur Ausführung dieser Reaction dient die Lösung eines neutralen Silbersalzes und die des sekundären, alkalisch reagierenden Natriumsalzes der Phosphorsäure. Durch die Reaction wird der Wasserstoff des sekundären Salzes als Ion in Freiheit gesetzt und wird durch die saure Lakmusreaction erkannt. So kommt es, dass beim Zusammengiessen einer neutralen und einer alkalischen Lösung eine saure Flüssigkeit entsteht.

Silberionen werden durch Cl'-Ionen als weisses Chlorsilber gefällt:

$$Ag^{\cdot} + Cl' = \mathbf{Ag\,Cl}.$$

Der Niederschlag löst sich in Ammoniak auf, indem ein komplexes Silber-Ammoniak-Kation entsteht, das lösliche Salze bildet. Durch Salpetersäure wird das komplexe Ion durch Bindung des NH^3 zerstört und wieder Ag Cl gebildet.

Die analogen Br- und J-Verbindungen sind weiss resp. gelb, weniger löslich als Ag Cl; Ag J löst sich in Ammoniak nur unmerklich, Ag Br schwerer als Ag Cl. Alle drei lösen sich in Thiosulfaten, indem sich 2 Thiosulfat-Ionen S_2O_3'' an ein $Ag^{\cdot}$-Ion zu dem komplexen dreiwertigen $[Ag(S_2O_3)_2]'''$ addieren. Mit Cyan-Ionen bilden sich lösliche Komplexsalze mit dem einwertigen Anion $[Ag(CN)_2]'$.

Die Silberhaloide werden durch den Einfluss des Lichtes dunkel gefärbt, wobei geringe Reduction erfolgt (Photographie).

Silberionen reagieren mit den S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs unter Bildung von schwarzem Silbersulfid (auch in Thiosulfat- und Cyanidlösungen)

$$2\, Ag^{\cdot} + S'' = \mathbf{Ag_2S}.$$

6. **Wismuth.** Bi 288,5.

Das Wismuth findet sich in der Natur hauptsächlich gediegen oder als Wismuthglanz (Bi_2S_3) vor.

Das Wismuth nähert sich in seinem Verhalten bereits den Metallen der nächsten Gruppe.

Das Wismuth bildet dreiwertige, positive, farblose Ionen. Seine Salze werden sämtlich durch Wasser hydrolytisch zerlegt, und klare Salzlösungen werden nur durch Zusatz von freien Säuren erhalten (s. S. 40). Vor allem unlöslich ist das durch hydrolytische Spaltung aus dem Wismuthchlorid erhaltene BiOCl (Wismuthoxychlorid).

Wismuthionen ergeben mit den OH'-Ionen von fixen und flüchtigen Alkalien einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Bi(OH)_3.$$

Wismuthionen liefern mit den in Alkalikarbonatlösungen vorhandenen OH'- und CO_3''-Ionen ein Gemenge von Wismuthkarbonat und -hydroxyd.

Wismuthionen werden durch die S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs als braunes Sulfid gefällt:

$$2\,Bi^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = Bi_2S_3.$$

Eine Wismuthreaction mit Zinnchlorür siehe bei Zinn S. 77.

Wismuthverbindungen, vor dem Lötrohr mit Soda erhitzt, geben einen gelben Beschlag (Bi_2O_3) und Metallkorn

B. Metalle, deren Sulfide in Schwefelammonium löslich sind.

Wie schon bei der allgemeinen Charakterisierung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe gesagt worden ist, vermögen einige Metallsulfide S''-Ionen aus Schwefelalkalien aufzunehmen und komplexe Anionen zu bilden, deren Alkalisalze löslich sind. Dass diese Metallsulfide nicht durch H_2S aufgelöst werden, hat seinen Grund in der geringen S''-Ionenkoncentration, die im Schwefelwasserstoff vorhanden ist; dagegen genügt die S''-Koncentration der Schwefel-

alkalien zur Komplexbildung. Die Anionen, die hier entstehen, sind wie zahlreiche Säureanionen gebaut, nur dass in ihnen Schwefel statt Sauerstoff vorhanden ist. Man nennt die Säuren, die diese Anionen enthalten, Sulfosäuren und die dazu gehörigen Salze Sulfosalze.

1. Zinn. Sn 118,5.

Das Zinn findet sich auf der Erde hauptsächlich als Zinnstein ($Sn O_2$) vor.

Das Zinn bildet sowohl zwei- als auch vierwertige farblose Kationen; beide, namentlich letztere, sind sehr schwach elektroaffin: ihre Salzlösungen sind daher stark hydrolytisch gespalten, die Hydroxyde auch *An*ionenbildner.

a) Stannoionen.

Stannoionen bilden mit OH'-Ionen einen weissen Niederschlag von Zinnhydroxyd:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' = \mathbf{Sn\,(OH)_2}.$$

Das Stannohydroxyd kann auch unter Abspaltung von H˙-Ionen ein Säureanion bilden, dessen Alkalisalze löslich sind. In fixen Alkalien ist es daher löslich, in Ammoniak aber unlöslich.

Stannoionen werden durch die in Alkalikarbonatlösungen enthaltenen OH'-Ionen als Hydroxyd gefällt.

Stannoionen ergeben mit den S''-Ionen des Schwefelwasserstoffs ein chokoladenbraunes Sulfid:

$$Sn^{\cdot\cdot} + S'' = \mathbf{SnS}.$$

Dieser Niederschlag wird durch reines Schwefelammonium ($[NH_4]_2S$) nicht gelöst. Verwendet man aber „gelbes" Schwefelammonium, welches ausser $(NH_4)_2S$ noch Polysulfide $(NH_4)_2S_2$ bis $(NH_4)_2S_5$ enthält, so bildet sich $Sn S_2$, dessen Verhalten bei den Staniionen besprochen wird.

Stannoionen bilden mit stärker elektroaffinen (unedleren) Metallen, z. B. Zink, metallisches Zinn (s. S. 15, 35, 43):

$$Sn^{\cdot\cdot} + \mathbf{Zn} = Zn^{\cdot\cdot} + \mathbf{Sn}.$$

Stannoionen geben mit Mercuriionen Stanniionen, indem gleichzeitig Quecksilber entsteht:

$$Sn^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + \mathbf{Hg}.$$

Bei dieser Reaction werden die Mercuriionen zunächst zu Mer-

curoionen reduciert, die, wenn die Lösungen der Chloride verwendet werden, sich durch die Bildung von weissem Mercurochlorid (Kalomel) zu erkennen geben. Durch weitere Reduction wird allmählich die weisse Farbe durch das Grau des Quecksilbermetalls ersetzt.

Mit Wismuthsalzen in alkalischer Lösung reagieren Stannoionen unter Bildung von Stanniionen, indem gleichzeitig schwarzes unlösliches Wismuthoxydul (Bi O) abgeschieden wird.

b) Stanniionen.

Eine Lösung, die $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen enthält, wird dargestellt, wenn man metallisches Zinn mit Salpetersäure kocht, das entstandene SnO_2 mit Wasser dekantiert und durch Kochen mit koncentrierter Salzsäure und Zusatz von Wasser löst.

Stanniionen ergeben mit OH′-Ionen einen weissen Niederschlag:

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' = Sn(OH)_4.$$

Das Stannihydroxyd geht unter Wasserabgabe in SnO^3H_2 über, das als Säure fungieren kann, indem es $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet. Die Alkalisalze dieser Säure sind löslich, weswegen sich das Hydroxyd in Alkali, nicht aber in Ammoniak löst.

Stanniionen werden durch die S″-Anionen des Schwefelwasserstoffs als hellgelbes Zinndisulfid gefällt.

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,S'' = SnS.$$

Das SnS_2 nimmt Schwefel aus den Schwefelanionen von Schwefelalkalien auf und geht in das zweiwertige komplexe Anion $SnS^{3''}$ über, dessen Alkaliverbindungen löslich sind. SnS_2 löst sich daher in Schwefelalkalien auf.

Stanno- und Stannisalze sind hydrolytisch durch Wasser weitgehend gespalten und reagieren deshalb sauer; sie enthalten die Hydroxyde zum Teil in kolloidaler Lösung.

2. **Antimon.** Sb 120.

Das Antimon findet sich auf der Erde hauptsächlich als Grauspiessglanz (Sb_2S_3) und in anderen Schwefelverbindungen zugleich mit anderen Elementen vor.

Das Antimon zeigt deutlich metallischen Charakter, schliesst sich aber andererseits auch an Phosphor und Stickstoff an, so dass es ein Zwischenglied zwischen Metallen (Kationen-Bildnern) und Metalloiden (Anionenbildnern) darstellt.

Das Antimon bildet sehr schwache dreiwertige, farblose Kationen, in den fünfwertigen Verbindungen ist die

Fähigkeit zur *Kat*ionenbildung kaum noch merklich vorhanden.

Antimonverbindungen schmelzen vor dem Lötrohr und liefern einen weissen, flüchtigen Beschlag (Sb_2O_3). Metallisches Antimon verbrennt, ins Glühen gebracht, leicht unter Entwickelung von weissen Dämpfen.

In eine Wasserstoffentwickelung gebracht bilden Antimonverbindungen Antimonwasserstoffgas SbH_3, das mit fahler Flamme zu Sb_2O_3 und H_2O verbrennt. Hält man eine Porzellanschale in die Flamme, so scheiden sich auf dieser matte schwarze Flecken von metallischem Antimon ab (s. die gleiche Reaction beim Arsen S. 80).

Antimonionen werden durch Zink als metallisches Antimon niedergeschlagen (s. S. 15, 35, 43).

Antimonsalze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten, indem basische Salze sich ausscheiden. Diese Ausscheidung wird durch einen Zusatz von Weinsäure verhindert, mit welcher komplexe Antimon-Weinsäure-Anionen entstehen.

a) Dreiwertige Antimonionen.

$Sb^{\cdots}$-Ionen geben mit OH'-Ionen einen weissen Niederschlag von $Sb(OH)_3$:

$$Sb^{\cdots} + 3\,OH' = \mathbf{Sb(OH)_3}.$$

Dieser Niederschlag kann, ebenso wie schon vorher bei anderen Metallen ausgeführt worden ist, als Säure fungieren, indem er $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet und ein Anion $SbO^{3'''}$ bildet. Dieses Anion ist stärker wie das Säureanion z. B. des Aluminiums und wird als das Anion der antimonigen Säure (analog der phosphorigen Säure) bezeichnet. Da die Alkalisalze dieser Säure löslich, wenn auch hydrolytisch gespalten sind, so löst sich das durch Alkalien ausgefällte Hydroxyd in einem Überschuss wieder auf. In Ammoniak dagegen ist wegen der starken Hydrolyse der Salze aus zwei schwachen Ionen (s. S. 40) das Hydroxyd unlöslich.

$Sb^{\cdots}$-Ionen werden durch die S''-Anionen von Schwefelwasserstoff als gelbes Sulfid gefällt:

$$2\,Sb^{\cdots} + 3\,S'' = \mathbf{Sb_2S_3}.$$

Dieser Niederschlag löst sich in Schwefelammonium und Schwefel-

alkalien auf, indem er S''-Ionen addiert, und bildet das dreiwertige Anion der sulfoantimonigen Säure SbS_3''', deren Alkalisalze löslich sind.

b) Fünfwertige Antimonionen.

Die fünfwertigen $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sind so schwache Kationen, dass eigentliche Salze mit Anionen selbst in stark saurer Lösung nicht existenzfähig sind. Sie bilden ein durch H_2O-Verlust aus $Sb(OH)_5$ sich ableitendes Hydrat H_3SbO_4 (Antimonsäure), welches stark $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet, relativ starke Anionen SbO_4''' (vom Typus der Phosphatanionen, jedoch schwächer als diese, aber stärker als die Anionen der antimonigen Säure $Sb(OH)_3$),) besitzt und löslich ist. (s. Anionen-Reactionen S. 90.)

Mit S''-Ionen bilden die $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ -Ionen Sb_2S_5. Ein Überschuss von S''-Ionen bildet mit dem Pentasulfid durch Komplexbildung ebenfalls ein Sulfosäure-Anion von analogem Verhalten wie das des Trisulfids.

3. **Arsen.** As 75.

Das Arsen findet sich in der Natur gediegen vor, häufiger jedoch als Arsenikblüte (As_2O_3), Realgar (As_2S_2), Auripigment (As_2S_3), und in anderen Schwefelverbindungen zugleich mit anderen Metallen.

Das Arsen ist noch schwächer positiv elektroaffin (metallisch), als das Antimon. Den Oxyden As_2O_3 und As_2O_5 müssten drei- und fünfwertige Kationen entsprechen, von denen aber nur die dreiwertigen bekannt sind. Dagegen bildet das Arsen mit Sauerstoff zusammen wichtige Anionen, deren Reactionen bei denen der Anionen (S. 89) zu finden sind.

Arsenverbindungen ergeben beim Erhitzen vor dem Lötrohr weisse Dämpfe von As_2O_3 und Knoblauchgeruch.

Wird metallisches Arsen in einem trockenen Röhrchen erhitzt, so entsteht ein glänzender Metallspiegel.

Wird Arsentrioxyd As_2O_3 erhitzt, so entsteht ein weisses, krystallisiertes Sublimat, indem das Oxyd sich verflüchtigt. Wird das Oxyd mit Natriumkarbonat erhitzt, so entsteht ein Metallspiegel von Arsen.

Die letztere Erscheinung beruht darauf, dass sich beim Erhitzen von As_2O_3 und Na_2CO_3 zunächst arsenigsaures Natrium Na_3AsO_3 bildet. Dasselbe oxydiert sich zu einem Teile weiter zu arsensaurem Natrium Na_3AsO_4 und nimmt den dazu nötigen Sauerstoff aus einem anderen Teile des arsenigsauren Salzes, wodurch dieses zu Arsen reduciert wird.

Ähnlich erhält man den Metallspiegel beim Erhitzen von As_2O_3 und Kohle durch direkte Reduction, indem Arsen und Kohlenoxyd resp. -dioxyd gebildet werden.

Bringt man Arsenverbindungen in eine Wasserstoffentwickelung, so bildet sich Arsenwasserstoff AsH_3, der mit fahler Flamme zu H_2O und As_2O_3 verbrennt. Hält man eine Porzellanschale in die Flamme, so scheiden sich auf dieser glänzende Flecke von metallischem Arsen ab. Dieselben lösen sich (im Gegensatz zu den analogen Antimonflecken) in Natriumhypochlorit (Eau de Javelle) auf.

Auf diesem Prinzip beruht die Marsh'sche Arsenprobe.

Arsenionen ergeben mit den S''-Ionen von Schwefelwasserstoff gelbes Arsentrisulfid:

$$2\,As^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,S'' = As_2S_3.$$

Da Arsen ein äusserst schwaches Kation ist, so sind seine Salze (wie $AsCl_3$) durch die OH'-Ionen des Wassers fast völlig in $As(OH)_3$ hydrolysiert, trotzdem die entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen der Hydrolyse entgegenwirken (s. S. 40). Nachweisbare Mengen von $As^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen sind deshalb nur in sauren Lösungen vorhanden; in neutraler oder alkalischer Lösung bleibt die S''-Reaction wegen Mangels an Arsen*kat*ionen aus, hier ist das Arsen als *An*ion der arsenigen Säure vorhanden.

Das Sulfid nimmt aus Schwefelalkalien S''-Ionen auf und bildet mit ihnen das komplexe dreiwertige Anion AsS_3''' (Anion der sulforarsenigen Säure), dessen Alkalisalze löslich sind.

Noch schwächer kationisch und deshalb stärker anionisch ist das fünfwertige Arsen. Es besitzt, selbst in saurer Lösung, so wenig $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, dass die Schwefelionen des Schwefelwasserstoffs nicht ausreichen, um As_2S_5 zu erzeugen. H_2S wirkt daher erst in der Wärme nach längerer Reaction, wenn nämlich durch seine Reductionswirkung dreiwertiges As gebildet ist; der Niederschlag besteht deshalb aus Schwefel und dem Trisulfid. Mit den höher koncentrierten Schwefelionen des Ammoniumsulfids entsteht dagegen das hellorangerote Pentasulfid As_2S_5, welches analog dem Trisulfid, S''-Ionen addiert, und die komplexen Anionen der Sulfarseniate AsS_4''' bildet.

Reactionen von Anionenbildnern.

Hydroxyl. OH' 17,01.

Die einwertigen farblosen OH'-Ionen sind die charakteristischen Bestandteile der Basen. Sie stellen die blaue Farbe des durch Säuren geröteten Lakmusfarbstoffs wieder her und sind mittels dieser Reaction zu erkennen.

Gelber Curcumafarbstoff wird von OH'-Ionen braun gefärbt.

Alle Eigenschaften der Basen (laugenhafter Geschmack, Ätzwirkung etc.) werden durch die OH'-Koncentration bestimmt.

Erheblich löslich sind nur die starkdissociierten Verbindungen mit den stärksten Kationenbildnern. Die Anzahl der Fällungsreactionen ist demnach sehr gross, wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich.

Über die Bildung von H_2O mit $H^{\bullet}$-Ionen siehe S. 14. und S. 34.

Die Halogene.

Die Halogene F, Cl, Br, J sind in der eben geschriebenen Reihenfolge nach sinkender Elektroaffinität geordnet. So kommt es, dass z. B. Chlor Brom-Ionen aus seinen Verbindungen austreibt, indem Cl'-Ionen entstehen und unelektrisches Brom ausgeschieden wird (s. S. 35).

$$Cl + Br' = Br + Cl'.$$

Die Reactionen von Chlor-Brom- und Jodionen sind sehr ähnlich, während die des Fluorions stark abweichen,

ähnlich wie die Reactionen des Lithiumions von denen der Kalium- und Natriumionen.

Fluor. F 19.

Fluorverbindungen kommen in der Natur als Flussspat ($Ca F_2$) und Apatit vor. Ersterer wird zur Erleichterung des Schmelzens (Flussmittel) von Schlacken verwandt, woher sein Name rührt.

Die Flusssäure (Fluorwasserstoffsäure) ist eine mässig starke Säure, H_2F_2, welche einwertige Anionen $[HF_2]'$ und zweiwertige F_2'', vielleicht auch einwertige F'-Ionen bildet. Alle sind farblos. Die Fluor-Ionen sind stark, daher fast alle Salze löslich.

Fluoranionen bilden mit Calciumionen einen weissen Niederschlag von Fluorcalcium:

$$Ca^{\cdot\cdot} + F_2'' = CaF_2.$$

Flusssäure greift Silikate an, indem sie Kieselflusssäure (s. S. 92) H_2SiF_6 bildet; sie wird daher zum Ätzen von Gläsern benutzt.

Chlor. Cl 35,45.

Die Eigenschaften des undissociierten Chlorwasserstoffgases s. S. 16.

Die Salzsäure enthält das einwertige Anion Cl'.

Chloranionen geben mit Silberionen einen weissen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und durch Salpetersäure wieder gefällt wird (s. Silber S. 74).

$$Cl' + Ag^{\cdot} = AgCl.$$

Chloranionen ergeben mit Mercuroionen einen weissen Niederschlag:

$$2\,Cl' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = Hg_2Cl_2.$$

Chloranionen ergeben mit Bleiionen einen weissen in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslichen Niederschlag:

$$2\,Cl' + Pb^{\cdot\cdot} = PbCl_2.$$

Brom. Br 79,96.

Findet sich in Form von Bromiden in vielen Mineralwässern und den Abraumsalzen.

Die Bromwasserstoffsäure bildet farblose einwertige Anionen Br′.

Bromanionen geben mit Silberionen einen schwach gelben Niederschlag:

$$Br' + Ag^{\cdot} = \mathbf{AgBr}.$$

Der Niederschlag ist in Ammoniak schwer löslich.

Bromanionen ergeben mit Mercuroionen einen gelblichweissen Niederschlag:

$$2\,Br' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = Hg_2Br_2.$$

Bromanionen werden durch Chlor als elektrisch neutrale Molekeln in Freiheit gesetzt:

$$2\,Br' + 2\,Cl = 2\,Cl' + Br_2.$$

Das freie Brom wird dadurch erkannt, dass es sich in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe löst.

Jod. J 126,85.

Jod ist im Meerwasser und in Meerpflanzen vorhanden.

Jodwasserstoffsäure bildet farblose einwertige Anionen J′.

Jodanionen ergeben mit Silberionen einen gelblichen Niederschlag.

$$J' + Ag^{\cdot} = \mathbf{AgJ}.$$

Der Niederschlag ist in Ammoniak mässiger Koncentration fast unlöslich.

Jodanionen geben mit Mercuroionen einen grünlichgelben Niederschlag (s. Quecksilber S. 71).

$$2\,J' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = \mathbf{Hg_2J_2}.$$

Jodanionen bilden mit viel Mercuriionen einen roten Niederschlag (s. Quecksilber S. 72).

$$2\,J' + Hg^{\cdot\cdot} = \mathbf{HgJ_2}.$$

Jodanionen werden durch Bleiionen als gelbes Bleijodid gefällt, das in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser leicht löslich ist:

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,J' = \mathbf{PbJ_2}.$$

Jodanionen ergeben durch Chlor freies Jod:

$$J' + Cl = \mathbf{J} + Cl'.$$

Freies Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Farbe auf; Stärkekleister wird durch Jod blau gefärbt.

Salpetrige Säure oxydiert Jodionen zu Jod, das durch Blaufärbung von Stärke erkannt wird. (Ähnlich wirken auch andere Oxydationsmittel.)

Da freie salpetrige Säure nicht bekannt ist, so verwendet man ein salpetrigsaures Salz und Schwefelsäure. Diese Reaction wird auch zur Erkennung von salpetriger Säure benutzt.

Chlorsäure. $HClO_3$.

Die Chlorsäure bildet das farblose einwertige Anion ClO_2'. Chlorsäureanionen oder ihre Verbindungen explodieren durch Erwärmen mit Schwefelsäure (Bildung von ClO_2).

Überchlorsäure. $HClO_4$.

Das Anion ClO_4' bildet ein ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz $KClO_4$, das beim Erwärmen Sauerstoff abgiebt.

ClO_3'- und ClO_4'-Anionen sind äusserst stark, geben daher keine unlöslichen Salze.

Jodsäure. HJO_3.

Die Jodsäureanionen JO_3' werden durch Reductionsmittel in freies Jod verwandelt. Mit $Ag^{\cdot}$, $(Hg_2)^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen entstehen unlösliche Verbindungen, Mit J'-Ionen in Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen entsteht freies Jod nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' = 6H_2O + 3J_2.$$

Schwefel. S 32,06.

Schwefelwasserstoff. H_2S.

In wässeriger Lösung ist der Schwefelwasserstoff nur in sehr geringer Menge in $H^{\cdot}$-Ionen und farblose S''-Anionen zerfallen. Ausserdem existieren $(SH)'$-Ionen.

Schwefel ist ein so schwaches Ion, dass selbst seine Alkalisalze hydrolytisch gespalten sind, wie der H_2S-Geruch und die OH'-Reaction beweisen.

Der Schwefelwasserstoff ist im undissociierten Zustande leicht durh seinen charakteristischen Geruch zu erkennen.

Schwefelanionen werden durch Bleiionen nachgewiesen, indem schwarzes Bleisulfid entsteht:

$$S'' + Pb^{\cdot\cdot} = PbS.$$

Ähnlich charakteristische Niederschläge ergeben fast alle Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe (s. S. 66).

Die Anionen der Polysulfide S_2'' bis S_5'' sind gelb und entstehen durch Lösen von Schwefel in farblosen Sulfiden. In dem hydrolysierten stark H_2S-haltigen farblosen Ammonsulfid wird der Schwefelwasserstoff durch die Luft zu Schwefel oxydiert, und dessen Addition an die Schwefelionen bildet die Polysulfid-Anionen, welche die Gelbfärbung hervorrufen.

Schweflige Säure H_2SO_3

bildet farblose, mässig starke HSO_3'- und SO_3''-Anionen, die mit $H^{\cdot}$-Ionen weitgehend nach der Gleichung:

$$2H^{\cdot} + SO_3'' = H_2O + SO_2$$

zerfallen. Das Anhydrid SO_2 besitzt einen charakteristischen stehenden Geruch (s. S. 25).

Schwefelsäure. H_2SO_4.

Die Schwefelsäure kann ausser in $H^{\cdot}$-Ionen in das einwertige farblose Anion HSO_4' oder das zweiwertige farblose Anion SO_4'' zerfallen. Beim Verdünnen von Schwefelsäure mit Wasser bildet sich zunächst vornehmlich $H^{\cdot}$ und HSO_4', während bei weiterem Wasserzusatz $2H^{\cdot}$ und SO_4'' gebildet werden, indem HSO_4' in $H^{\cdot}$ und SO_4'' zerfällt.

Sulfationen werden durch Baryumionen als weisses Baryumsulfat gefällt, das in Wasser und Säuren unlöslich ist.

$$SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = \mathbf{BaSO_4}.$$

Sulfationen werden durch Bleiionen als weisses Bleisulfat gefällt, das sich in Weinsäure und Ammoniak löst (s. Blei S. 68).

$$SO_4'' + Pb^{\cdot\cdot} = \mathbf{PbSO_4}.$$

Sulfationen (und andere Schwefelverbindungen) können durch die „Hepar“-Reaction erkannt werden. Schmilzt man eine Schwefelverbindung mit Natriumkarbonat vor dem Lötrohr, so entsteht eine Schwefelnatriumverbindung, die durch Kohle zu Schwefelnatrium Na_2S reduciert wird. Nimmt man die geschmolzene leberbraune (deswegen der Name der Reaction) Masse von der Kohle, bringt sie auf metallisches Silber und befeuchtet sie mit Wasser, so wird das Na_2S hydrolytisch zersetzt, und auf dem Silber durch den entstehenden

Schwefelwasserstoff ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber erzeugt.

Thioschwefelsäure (oder unterschweflige Säure) $H_2S_2O_3$ bildet zweiwertige Anionen S_2O_3'', die durch ihre Komplexbildung mit schwachen Kationen (s. Silber S. 74) charakterisiert werden. Ihr Na-Salz ist das in der Photographie viel gebrauchte „Fixiernatron".

Bor. B 11,0.

Borsäure.

Die normale Borsäure H_3BO_3 bildet sehr leicht „kondensierte" Säuren, indem mehrere Molekeln Borsäure unter Austritt von Wassermolekeln zu komplexen Anionen zusammentreten. Die bekannteste dieser Säuren ist die Tetraborsäure $H_2B_4O_7$, deren Natriumsalz der Borax ist.

Man erkennt Borsäureanionen oder deren Verbindungen an der grünen Farbe, die sie der Flamme des Alkohols verleihen.

Die Reaction wird derart angestellt, dass die borsäurehaltige Substanz mit etwas koncentrierter Schwefelsäure übergossen und dann mit Alkohol versetzt wird. Es entsteht eine leichtflüchtige Borsäurealkoholverbindung (Ester), die beim Entzünden der Alkoholdämpfe die Grünfärbung der Flamme bewirkt. — Diese Reaction unterscheidet sich von den Flammenfärbungen der Metallverbindungen, da diese zu wenig flüchtig sind, um von Dämpfen in nachweisbarer Menge mitgeführt zu werden.

Saure Lösungen von Borationen enthaltenden Substanzen färben Curcumapapier braun (ebenso wie Hydroxyl-Ionen).

Stickstoff. N 14,04.

Salpetersäure. HNO_3.

Die Salpetersäure ist in wässeriger Lösung in $H^{\cdot}$-Ionen und das einwertige, farblose Anion NO_3' dissociiert.

Das Salpetersäureanion ist ein sehr starkes Ion und bildet deshalb nur lösliche Salze.

Salpetersäureanionen geben mit stark sauren Ferroionenlösungen eine braunschwarze Färbung, die von der Bildung eines komplexen Kations, das Stickoxyd und Eisen

enthält, herrührt. Dieses Kation ist wenig beständig und zerfällt bereits beim Erwärmen.

Die Reaction geht so vor sich, dass durch das NO_3'-Anion Ferroionen in Ferriionen oxydiert werden, wodurch gleichzeitig NO entsteht, das mit den überschüssigen Ferroionen das eben erwähnte komplexe Kation bildet.

Die Reaction wird zweckmässig so angestellt, dass die NO_3'-Ionen enthaltende Substanz in einem Reagenzrohr mit ein wenig Wasser und dann mit koncentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Das Reagenzrohr wird sodann gekühlt (weil das komplexe Kation in der Wärme zerfällt) und eine in der Kälte dargestellte Lösung von Ferrosulfat hinzugegossen. An der Berührungsstelle tritt ein braunschwarzer Ring auf.

Salzsäurehaltige Indigolösung wird beim Erwärmen mit NO_3'-Ionen entfärbt.

Wasserstoff reduciert NO_3'-Ionen zu Ammoniak, das durch den Geruch erkennbar ist.

$$NO_3' + 8\,H = 3\,H_2O + NH_3.$$

Der zu der Reaction nötige Wasserstoff wird aus Zink (oder Aluminiumfeile) und Hydroxylionen entwickelt.

$$Zn + 2\,OH' = ZnO_2'' + H_2.$$

Da die Bildung des Zinksäure-Anions ZnO_2'' nur bei Gegenwart von Alkalimetallionen vor sich geht (s. S. 56), so müssen die OH'-Ionen in Form von wässeriger Kali- oder Natronlauge zugeführt werden.

(Warum wird der Wasserstoff nicht mittels $H^{\cdot}$-Ionen erzeugt?)

Salpetrige Säure. HNO_2.

bildet das einwertige, farblose, schwache Anion NO_2. Die Säure HNO_2 zerfällt weitgehend nach der Gleichung

$$2\,HNO_2 = H_2O + N_2O_3,$$

sodass Nitrite mit koncentrierten starken Säuren schon in der Kälte braune N_2O_3-Dämpfe entwickeln. Eine andere Reaction s. Jod, S. 84.

Phosphor. P 31.

Ortho-Phosphorsäure. H_3PO_4.

Die Säure enthält in wässeriger Lösung einwertige, farblose Anionen H_2PO_4', ferner zweiwertige farblose Anionen HPO_4'' und in sehr geringer Menge das dreiwertige PO_4'''. Die Mengen aller drei Ionen stehen mit einander im Gleich-

gewicht. Wenn sich mit dem dreiwertigen PO_4''' Triphosphatniederschläge bilden, so müssen im Interesse des Gleichgewichts zwischen HPO_4'' und PO_4''' aus ersterem neue PO_4'''-Ionen nachgebildet werden, wobei Wasserstoff als Kation abgespalten wird, sodass in diesen Fällen saure Reaction entsteht.

Phosphatanionen bilden mit Bleikationen einen weissen Niederschlag von Bleiphosphat:

$$3\,Pb^{\cdot\cdot} + 2\,PO_4''' = \mathbf{Pb_3(PO_4)_2}.$$

Phosphatanionen geben mit Baryumionen einen weissen Niederschlag von Baryumhydrophosphat:

$$Ba^{\cdot\cdot} + HPO_4'' = \mathbf{BaHPO_4}.$$

Phosphatanionen bilden mit Silberionen einen gelben Niederschlag (s. S. 74):

$$PO_4''' + 3\,Ag^{\cdot} = \mathbf{Ag_3PO_4}.$$

Phosphatanionen bilden mit $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen und $NH_4^{\cdot}$-Ionen einen weissen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumphosphat (s. S. 53):

$$Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4''' = \mathbf{MgNH_4PO_4}.$$

Das Phosphatanion bildet mit Molybdänsäureanionen ein komplexes Anion, dessen gelbes Ammoniumsalz schwer in Wasser und Säuren löslich ist. Durch OH'-Ionen tritt eine Zersetzung des Phosphormolybdänsäureanions ein, und es entstehen Molybdat- und Phosphat-Anionen, deren Ammoniumsalze löslich sind, sodass der Niederschlag nur in neutraler oder saurer Lösung entsteht und besteht.

Die Reaction wird derart angestellt, dass die Lösung der Phosphat-Ionen mit HNO_3 und Molybdat versetzt und erhitzt wird. Beim Erkalten erscheint der Niederschlag.

Pyro- und Metaphosphorsäure. $H_4P_2O_7$ und HPO_3.

Ausser der Ortho-Phosphorsäure H_3PO_4 existieren noch die Pyrophosphorsäure und die Metaphosphorsäure. Dieselben zerfallen mit Wasser in $H^{\cdot}$-Ionen und Anionen, deren Reactionen von denen des Orthophosphatanions verschieden sind; ihre Silberniederschläge sind weiss. Metaphosphorsäure coaguliert im Gegensatz zu den anderen beiden Eiweiss.

Arsen. As 75.

Das Arsen bildet mit Sauerstoff schwache, farblose Anionen, das dreiwertige Anion AsO_3''' der arsenigen Säure neben H_2AsO_3' und $HAsO_3''$ und das dreiwertige Anion AsO_4''' der Arsensäure neben H_2AsO_4' und $HAsO_4''$; sie sind schwächer aber ähnlich den entsprechenden Phosphatanionen (s. S. 88).

a) Arsenige Säure.

Die Arsenigsäureanionen ergeben mit Silberkationen einen Niederschlag von gelbem arsenigsaurem Silber:

$$AsO_3''' + 3\,Ag^{\bullet} = \mathbf{Ag_3AsO_3}.$$

Bei Anwendung von Lösungen der arsenigen Säure werden bei dieser Reaction $H^{\bullet}$-Ionen frei, die auf den Niederschlag lösend einwirken (vgl. die analoge Reaction bei PO_4''' s. S. 88). Um die Wirkung der $H^{\bullet}$-Ionen zu verhindern, wird Ammoniak zugesetzt. Es ist aber ein Überschuss an Ammoniak zu vermeiden, da komplexe Silber-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Verbindungen löslich sind.

Die Arsenigsäureanionen ergeben mit Cupriionen einen gelbgrünen Niederschlag:

$$2\,AsO_3''' + 3\,Cu^{\bullet\bullet} = \mathbf{Cu_3(AsO_3)_2}.$$

Die bei Anwendung von Lösungen der arsenigen Säure entstehenden $H^{\bullet}$-Ionen müssen durch vorsichtigen Zusatz von OH'-Ionen neutralisiert werden.

Arsenigsäureanionen werden durch $H^{\bullet}$-Ionen zur Bildung von $As^{\bullet\bullet\bullet}$-*Kat*ionen veranlasst, die durch H_2S nachweisbar sind (s. S. 80).

b) Arsensäure.

Arsensäureanionen bilden mit Silberionen einen rotbraunen Niederschlag von Silberarsenat:

$$AsO_4''' + 3\,Ag^{\bullet} = \mathbf{Ag_3AsO_4}.$$

Die bei der Anwendung von Lösungen der Arsensäure auftretenden $H^{\bullet}$-Ionen müssen durch wenige Tropfen Ammoniak neutralisiert werden (s. PO_4''', S. 88).

Arsensäureanionen geben mit $Mg^{\bullet\bullet}$-Ionen und $NH_4^{\bullet}$-Ionen einen weissen Niederschlag von Magnesiumammoniumarsenat:

$$Mg^{\bullet\bullet} + NH_4^{\bullet} + AsO_4''' = \mathbf{MgNH_4AsO_4}.$$

S. bei Phosphorsäure S. 88.

AsO_4'''-anionen werden durch Schwefelwasserstoff zu AsO_3'''-Ionen reduciert, und geben danach in saurer Lösung die Sulfidfällung As_2S_3.

Antimon. Sb 120.

Antimonige Säure bildet sehr schwache Anionen, die aus $Sb(OH)_3$ durch $H^{\cdot}$-Abspaltung entstehen, und sich der arsenigen Säure (s. S. 89) analog verhalten. **Antimonsäure**-Ionen sind den Phosphat- und Arsenat-Ionen analog und bilden mit $Na^{\cdot}$-Ionen das einzige schwerlösliche Na-Salz $Na_2H_2Sb_2O_7$ (Pyrantimonat).

Kohlenstoff. C 12.

Kohlensäure. H_2CO_3.

Die Kohlensäure bildet farblose, einwertige Anionen HCO_3' und zweiwertige Anionen CO_3'', die beide äusserst schwach sind. Die Kohlensäure ist deshalb eine sehr schwache Säure, d. h. sie enthält nur eine sehr geringe Zahl von $H^{\cdot}$-Ionen, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass Lakmustinktur nur weinrot (nicht zwiebelrot wie bei stärkeren Säuren) gefärbt wird. Es gelingt nicht, die wasserfreie Säure H_2CO_3 darzustellen, da sie bei allen dahin zielenden Versuchen in ihr Anhydrid CO_2 und Wasser zerfällt.

Der leichte Übergang von Karbonationen in das gasförmige Kohlendioxyd dient zur Erkennung der Kohlensäure:

$$2\,H^{\cdot} + CO_3'' = H_2O + CO_2.$$

Diese Zerlegung wird leicht durch Zusatz von $H^{\cdot}$-Ionen (Säuren) zu Karbonat-Ionen enthaltenden Lösungen erreicht. Das entweichende Gas kann an seinen Eigenschaften als Kohlendioxyd erkannt werden (s. S. 26). Besonders charakteristisch ist die Trübung, die Kohlensäureanhydrid in Kalkwasser ergiebt:

$$Ca^{\cdot\cdot} + CO_3'' = CaCO_3.$$

Diese Reaction wird derart angestellt, dass zu der CO_3''-Ionen-Lösung in einem Reagenzglase eine Säure gesetzt wird, wodurch das CO_2 als Gas entweicht. Neigt man dieses Reagenzglas gegen

ein zweites Kalkwasser enthaltendes, so kann man das Kohlendioxyd infolge seines hohen specifischen Gewichts in das zweite Glas übergiessen und die Trübung beobachten. Man kann auch über das Gefäss, aus dem das Kohlendioxyd entweicht, einen mit Kalkwasser befeuchteten Glasstab halten und in dem hängenden Tropfen die Trübung erkennen.

Blausäure. HCN.

Die undissociierte Blausäure ist durch ihren charakteristischen bittermandelähnlichen Geruch zu erkennen.

Die Blausäure bildet farblose, einwertige, äusserst schwache Anionen CN', die sehr stark giftig sind.

Cyanionen geben mit viel Silberionen einen weissen, käsigen Niederschlag von Cyansilber:

$$CN' + Ag^{\cdot} = AgCN.$$

Dieser Niederschlag ist in Ammoniak löslich, indem komplexe Silber-Ammoniak-Kationen entstehen, deren Verbindungen löslich sind.

Cyanionen lösen gelbes Quecksilberoxyd zu undissociiertem und ungiftigem $Hg(CN)_2$, wobei OH'-Ionen entstehen (s. S. 73).

Erhitzt man CN'-Ionen mit OH'-Ionen, Ferro- und Ferriionen, so entsteht nach dem Ansäuern Berliner Blau.

Die Reaction beruht darauf, dass Ferroionen mit Cyanionen das komplexe Anion $Fe(CN)_6''''$ bilden, das mit Ferriionen Berliner Blau ergiebt.

Dampft man eine Lösung, die CN'-Ionen enthält, mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade zur Trockene, so entsteht durch Addition eines S''-Anions das complexe Anion CNS', das durch Ferriionen nachgewiesen werden kann.

Rhodanwasserstoffsäure. HCNS.

Die Rhodanwasserstoffsäure bildet das farblose, einwertige Anion CNS'. Mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen entsteht eine intensiv blutrote Lösung von undissociiertem $Fe(CNS)_3$.

Ferrocyanwasserstoffsäure. $H_4Fe(CN)_6$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet vierwertige gelbe Anionen $Fe(CN)_6''''$.

Das Anion CN' ist sehr giftig; in dem komplexen Anion ist aber die Giftigkeit des Cyans nicht vorhanden, ein Beweis für die That-

sache, dass nicht nur chemische Reactionen, sondern auch physiologische Wirkungen von den Ionen und nicht von den Elementen oder Radicalen abhängen.

Ferrocyanionen geben mit Ferriionen einen blauen Niederschlag von Berliner Blau:

$$4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Fe(CN)_6'''' = \mathbf{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}.$$

Ferrocyanionen ergeben mit Cupriionen einen roten Niederschlag von Ferrocyankupfer:

$$Fe(CN)_6'''' + 2\,Cu^{\cdot\cdot} = \mathbf{Cu_2\,[Fe\,(CN)_6]}.$$

Ferricyanwasserstoffsäure. $H_3Fe(CN)_6$.

Die Ferricyanwasserstoffsäure bildet dreiwertige rotgelbe Anionen $Fe\,(CN)_6'''$.

Ferricyanionen ergeben mit Ferroionen einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau:

$$3\,Fe^{\cdot\cdot} + 2\,Fe\,(CN)_6''' = \mathbf{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}.$$

Mit Ferri-Ionen entsteht eine dunkelbraune Farbreaction.

Silicium. Si 28,4.

Kieselsäure.

Die Kieselsäure bildet zahlreiche kondensierte Säuren, indem mehrere Kieselsäuremolekeln unter Austritt von Wassermolekeln zusammentreten.

Die Kieselsäureanionen sind sehr schwach, so dass sie nur mit den ganz starken Kationen $K^{\cdot}$ und $Na^{\cdot}$ lösliche Salze bilden, die aber stark hydrolysiert sind, und deshalb OH'-Ionen enthalten.

Kieselsäureanionen oder ihre Salze geben in der Phosphorsalzperle ein „Skelett“.

Es beruht dies auf der Unlöslichkeit der Kieselsäure in Phosphorsalz, während die mit den Kieselsäureanionen verbundenen Metallkationen lösliche Verbindungen ergeben.

Kieselfluorwasserstoffsäure. $H_2\,Si\,F_6$.

Das Silicium bildet mit Fluor zusammen ein komplexes farbloses, zweiwertiges Anion $Si\,F_6''$, das mit $K^{\cdot}$-Kationen und $Ba^{\cdot\cdot}$-Kationen die Niederschläge $\mathbf{K_2Si\,F_6}$ resp. $\mathbf{Ba\,Si\,F_6}$ ergiebt.

Mangan.

Das Mangan bildet mit Sauerstoff zusammen zweiwertige Mangansäureanionen MnO_4'' und einwertige Übermangan-

säureanionen MnO_4'. Die ersteren Ionen sind grün, die letzteren tief violett-rot gefärbt.

Die Salze dieser Säuren sind fast ausschlieslich löslich.

Analytisch werden sie dadurch erkannt, dass sie mit Reductionsmitteln (z. B. Schwefelwasserstoff, Oxalsäure, Ferro-Ionen) in Mangano-Kationen $Mn^{\cdot\cdot}$ übergeführt werden können.

Chrom.

Das Chrom bildet mit Sauerstoff das zweiwertige schwache gelbe Chromat- und das zweiwertige stärkere rote Dichromatanion, ersteres der Zusammensetzung CrO_4'', letzteres der Formel Cr_2O_7'' entsprechend.

Die Salze des Chromatanions sind schwerer löslich als die des Dichromatanions. Infolge dessen entstehen auch bei Anwendung von Cr_2O_7''-Ionen, die zum Teil in CrO_4''-Ionen und CrO_3 zerfallen (unter Neubildung von CrO_4'' aus dem freiwerdenden CrO_3 und H_2O, wobei $H^{\cdot}$-Ionen auftreten), die Niederschläge der Chromate.

Chromationen geben mit Baryumionen einen gelben Niederschlag:

$$Ba^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{BaCrO_4}.$$

Chromationen bilden mit Bleiionen einen gelben Niederschlag:

$$Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{PbCrO_4}.$$

Chromationen geben mit Silberionen einen rotbraunen Niederschlag:

$$2\ Ag^{\cdot} + CrO_4'' = \mathbf{Ag_2CrO_4}.$$

Chromationen werden durch Mercuroionen ziegelrot gefällt:

$$CrO_4'' + (Hg_2)^{\cdot\cdot} = \mathbf{Hg_2CrO_4}.$$

Diese Niederschläge sind sämtlich durch $H^{\cdot}$-Ionen löslich. Chromat-Ionen werden durch $H^{\cdot}$ in undissociierte H_2CrO_4 übergeführt, die H_2O abspaltet; das freigewordene CrO_3 addiert sich an weitere CrO_4'' unter Bildung von rotem Cr_2O_7'' (Farbumschlag von gelb in orange).

Erhitzt man rote oder gelbe Chromsäureionen mit reducierenden Substanzen (Alkohol, Schwefelwasserstoff), so entstehen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen, die durch ihre grüne Farbe kenntlich sind.

Organische Säuren.

Essigsäure. $HC_2H_3O_2$.

Die nicht dissociierte Essigsäure ist durch ihren charakteristischen Essig-Geruch ausgezeichnet, das Acet-Ion $C_2H_3O_2'$ ist geruchlos (Natriumacetat).

Übergiesst man Essigsäure mit Alkohol und koncentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine characteristisch riechende Alkohol-Essigsäureverbindung (Ester).

Die Essigsäure bildet einwertige farblose Anionen $C_2H_3O_2'$, die wegen der Schwäche der Säure schwach erscheinen, obgleich ihre Salze fast alle erheblich löslich sind. Nur mit Silberionen ergeben sie einen ziemlich schwer löslichen weissen Niederschlag von Silberacetat.

$$Ag^{\cdot} + C_2H_3O_2' = \mathbf{AgC_2H_3O_2}.$$

Acetanionen ergeben mit Ferriionen eine rote Lösung (Farbreaction):

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,C_2H_3O_2' = Fe\,(C_2H_3O_2)_3.$$

Oxalsäure. $H_2C_2O_4$.

Die Oxalsäure $H_2C_2O_4$ bildet farblose einwertige HC_2O_4' und zweiwertige C_2O_4'' Anionen.

Oxalationen geben mit $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = \mathbf{CaC_2O_4}.$$

Oxalationen ergeben mit Bleikationen einen weissen Niederschlag von Bleioxalat:

$$Pb^{\cdot\cdot} + C_2O'' = \mathbf{PbC_2O_4}.$$

Oxalat-Ionen geben mit wenig Ferri-Ionen Grünfärbung, mit wenig Ferro-Ionen Rotfärbung (s. S. 59, 61).

Oxalsäure oder ihre Verbindungen ergeben beim Erhitzen mit koncentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Weinsäure. $H_2C_4H_4O_6$.

Die Weinsäure bildet farblose einwertige $HC_4H_4O_6'$ und zweiwertige $C_4H_4O_6''$ Anionen.

Das einwertige Anion giebt mit Kaliumionen einen schwer löslichen Niederschlag von Weinstein (s. S. 46, 47):

$$K^{\cdot} + HC_4H_4O_6' = \mathbf{KHC_4H_4O_6}.$$

Das zweiwertige Anion giebt mit Calciumionen einen schwer löslichen Niederschlag:

$$Ca^{\cdot\cdot} + C_4H_4O_6'' = \mathbf{CaC_4H_4O_6}.$$

Weinsäureionen bilden komplexe Ionen mit Antimon und Blei (s. S. 68, 78).

Analysengang zur Trennung und Erkennung der Elemente.

Prüfungen auf trockenem Wege.

(Vorprüfungen.)

Flammenfärbungen (s. S. 46, 50).

Die mit Salzsäure befeuchtete Substanz giebt beim Erhitzen am Platindraht in der nicht leuchtenden Bunsenflamme:

gelb	Natrium
gelbrot	Calcium
rot	Strontium, Lithium
gelbgrün	Baryum
grün	Kupfer, Borsäure
blau	Kupferchlorid, Kupferammoniaksalze
violett	Kalium.

Phosphorsalzperlen (s. S. 54).

Farbe der Perle	Oxydationsflamme	Reductionsflamme
grün	Chrom, Kupfer (heiss),	Chrom
violett	Mangan	
blau	Kobalt, Kupfer (kalt)	Kobalt
rot	Nickel (heiss), Eisen (heiss)	Kupfer
gelb	Silber (heiss), Nickel (kalt), Eisen (kalt)	Eisen (heiss),
grau		Silber, Blei, Wismut, Antimon, Cadmium, Nickel
unlösliches Skelett	Kieselsäure	Kieselsäure.

Lötrohrreactionen (s. S. 57).

Beim Schmelzen mit Soda auf Kohle ergeben

Heparreaction: Alle Schwefelverbindungen (s. S. 85).

Metallkorn: a) glänzend: Silber, Kupfer, Zinn,
b) grau-magnetisch: Eisen, Kobalt, Nickel.

Metallkorn (mit Beschlag): Blei (gelb), Antimon (weiss, flüchtig), Wismut (braungelb).

Beschlag: Zink (weiss, heiss gelb), Cadmium (braunrot), Arsen (weiss, sehr flüchtig, nach Knoblauch riechend).

Die geschmolzene Masse färbt sich beim Befeuchten mit Kobaltnitratlösung („Kobaltsolution") und nochmaligem Erhitzen
blau (Aluminium), grün (Zink), rosa (Magnesium).

Erhitzen der Substanz im trockenen Röhrchen.

Auftreten von Wasser, dessen Reaction zu prüfen ist.

Es entsteht ein Sublimat.

a) rotbraune Tropfen, die beim Erkalten erstarren: Schwefel.

b) schwarzes Sublimat: HgS (wird durch Reiben rot).

c) weisses Sublimat: NH_4-Salze, Hg-Salze, As-Verbindungen.

Unterscheidung: durch Erhitzen mit trockener Soda ergeben

die NH_4-Salze: NH_3 (durch Lakmuspapier kenntlich),
die Hg-Salze: rotes HgO und metallisches Hg.
die As-Verbindungen: metallisches As (s. S. 79).

Die Substanz schmilzt klar: Die meisten Alkalisalze.

Die Substanz ändert die Farbe; es werden beim Erhitzen

gelb	ZnO, SnO_2, HgJ_2, Bi_2O_3 (dunkelgelb)
braun	PbO, $CuCl_2$.
schwarz	HgO, organische Verbindungen, einige Kupferverbindungen durch Abscheidung von CuO.

Die Substanz bleibt unverändert: Silikate, Verbindungen von Erden.

Es entweichen Gase:

Sauerstoff (Entzündung eines glimmenden Spahnes):
- Superoxyde, Salze der Salpetersäure und Halogenoxysäuren;

Kohlenoxyd (verbrennt mit blauer Flamme):
- Oxalate;

Kohlendioxyd (Trübung von Kalkwasser):
- Karbonate;

Ammoniak (Nebelbildung mit Säuren; Lakmusreaction):
- Ammoniumsalze;

Schwefelwasserstoff (schwärzt Bleipapier):
- einige Sulfide;

Stickstoffdioxyd (braune Farbe):
- Salze der Salpetersäure;

Jod (violette Dämpfe):
- einige Salze der Jodsäure;

Siliciumfluorid (SiO_2-Abscheidung an feuchtem Glas):
- Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure.

Erhitzen der Substanz im Röhrchen mit konc. Schwefelsäure.

Farblose Gase:

HCl	HF	HNO_3	H_2S
(fällt $Ag^{\cdot}$-Ionen)	(greift Glas an)	(mit Kupfer braunrot)	(Geruch)
SO_2	CO_2	CO	
(Geruch)	(trübt Kalkwasser)	(aus organischen Säuren)	

Gefärbte Gase:

Cl	ClO_2	Br	J	N_2O_3
(grün, aus ClO'-Verbindungen)	(grün, explosiv aus ClO_3'-Verbindungen)	(rot, Geruch)	(violett)	(braunrot, Geruch)

Schwärzung: Organische Stoffe.

Lösen der Substanz.

Um die Metalle als Niederschläge von einander zu trennen, müssen dieselben (als Ionen) in Lösung gebracht werden. Man behandelt zu diesem Zweck die Substanz zuerst mit Wasser, einen hierin unlöslichen Rückstand mit $H^{\bullet}$-Ionen-Lösung (zunächst mit verdünnter, falls dies nicht zum Ziel führt, mit koncentrierter Salzsäure, und schliesslich, falls ein Rest bleibt, mit Königswasser).

Die hierdurch resultierenden Lösungen werden entweder vereinigt dem Analysengang unterworfen, oder die neutrale und die saure Lösung getrennt untersucht, was bisweilen vorzuziehen ist, insofern es Aufschluss über die Zusammengehörigkeit von Anionen und Kationen in der ursprünglichen Substanz gewähren kann.

Die Lösung wird nunmehr gemäss dem nachfolgenden Analysengang behandelt, indem jedesmal die durch das Gruppenreagens vollständig ausgefällten Niederschläge abfiltriert und in ihre Bestandteile nach den Tabellen getrennt werden.

Der in Königswasser unlösliche Rückstand wird „aufgeschlossen“, indem er mit viel Soda im Porzellantiegel geschmolzen und solange im Schmelzfluss erhalten wird, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Die erkaltete Schmelze wird mit kochendem Wasser behandelt, und der Rückstand abfiltriert, gewaschen und, in HNO_3 gelöst, dem Analysengang unterworfen. Ein auf dem Filter bleibender weisser Rest ist Kieselsäure (Nachweis durch die Phosphorsalzperle). Ein dunkler Rest, welcher Sulfide, Oxyde und freie Metalle enthalten kann, wird durch Schmelzen mit Salpeter und Soda, oder durch Erhitzen im trockenen Chlorstrom löslich gemacht.

Schwefelwasserstoffgruppe.*)

Teil I.

In der $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen Lösung erzeugen die Schwefelionen des Schwefelwasserstoffs Niederschläge von

HgS	PbS	Ag_2S	Bi_2S_3	CuS	CdS	As_2S_3	Sb_2S_3	Sb_2S_5	SnS	SnS_2

HgS … CdS: unlöslich in gelbem Schwefelammonium

HgS: unlösl. in heisser verdünnter Salpetersäure; löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen Mitteln (Königswasser). Durch $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen fällt aus der $Hg^{\cdot\cdot}$-haltigen Lösung metallisches graues *Hg*.

PbS … CdS: löslich beim Kochen in verdünnter Salpetersäure. Es entstehen

$Pb^{\cdot\cdot}$ $Ag^{\cdot}$ $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ $Cu^{\cdot\cdot}$ $Cd^{\cdot\cdot}$

durch SO_4'' fällt aus (besonders bei Gegenwart von Alkohol)	*$PbSO_4$*	(weiss, löslich in weinsaurem Ammonium).
Im Filtrat fällt durch Cl'	*AgCl*	(weiss, löslich in NH_3, fällt wieder aus durch $H^{\cdot}$).
Im Filtrat fällt durch Ammoniak und bleibt im Überschuss als Niederschlag	*$Bi(OH)_3$*	(weiss, in $H^{\cdot}$ löslich, fällt als basisches Salz durch Wasser).
Das Filtrat ist blau gefärbt bei Anwesenheit von	*Kupfer* -	Ammoniak-Kationen.
Die blaue Lösung wird durch CN'-Ionen entfärbt. Durch H_2S fällt aus	*CdS*	(gelb).

As_2S_3 … SnS_2: löslich durch die S''-Anionen von **gelbem** Schwefelammonium unter Bildung komplexer Anionen. s. S. 101.

II. Trennung von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$.

Durch die S''-Anionen von H_2S fallen aus:

CuS	CdS
unlöslich in verdünnter Schwefelsäure.	löslich in verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. koncentrierte Säure, 2 Tl. Wasser). Aus der Lösung fällt durch S''-Anionen gelbes *CdS*.

---

*) Die Lösung muss schwach „mineralsauer“ sein. Wässrige Lösungen versetzt man dazu mit verdünnter HCl, sehr saure dampft man stark ein und verdünnt mit H_2O.

Teil II.

Die komplexen Anionen AsS_4''', SbS_4''', SnS_3'' bilden mit $H^{\cdot}$-Ionen H_2S, und es fallen wieder die Sulfide:

Trennung I: As_2S_5 | Sb_2S_5 | SnS_2

As_2S_5: unlöslich in $H^{\cdot}$-Ionen, löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-haltigen Mitteln ($KClO_3$ und konc. HCl). Durch $Mg^{\cdot\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$-Ionen fällt in ammoniakalischer Lösung aus: krystallisiertes $MgNH_4AsO_4$

Sb_2S_5, SnS_2: löslich in viel $H^{\cdot}$-Ionen beim Erwärmen (konc. Salzsäure). Es entstehen Antimon- und Zinnionen. Die $H^{\cdot}$-Ionen werden durch Eindampfen grossenteils entfernt und Zink in die Flüssigkeit gebracht, das stärker elektroaffin als die Ionen des Antimons und des Zinns $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen bildet. Hierdurch entsteht unelektrisches metallisches

Sb: unlöslich in wenig $H^{\cdot}$-Ionen; löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-Ionen-haltenden Mitteln (Königswasser). $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden durch die S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs als orangeroter Niederschlag Sb_2S_3 gefällt.

Sn: löslich in wenig $H^{\cdot}$-Ionen (verd. Salzs.). Aus der Lösung fällt beim Zusatz von $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen metallisches graues Hg aus. (Beweis für die Anwesenheit von $Sn^{\cdot\cdot}$-Ionen.)

Trennung II: As_2S_5 | Sb_2S_5 | SnS_2

As_2S_5: löslich in konc. Ammoniumkarbonatlösung zu arsensaurem und sulfarsensaurem Ammon. Dasselbe wird durch $H^{\cdot}$-Ionen wieder zerstört, und es fällt wieder As_2S_5 aus.

Sb_2S_5, SnS_2: unlöslich in konc. Ammoniumkarbonatlösung. Trennung S. I.

Trennung III: Sb_2S_5 | As_2S_5 | SnS_2

löslich in oxydierenden $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen Mitteln (rauchender Salpetersäure). Die Lösung wird mit nicht zu verdünnter Natronlauge und Alkohol versetzt. Es entstehen:

$Na_2H_2Sb_2O_7$: unlöslich in alkoholischem Wasser. Löslich in $H^{\cdot}$-Ionen und aus der Lösung als Sb_2S_5 fällbar.

AsO_4''', SnO_3'': löslich in alkoholischem Wasser. Nach dem Ansäuern fallen durch die S''-Anionen von H_2S die Sulfide aus, deren Trennung nach I vorgenommen wird.

Schwefelammoniumgruppe.

Teil I.

Der Analysengang wird hier durch die Anwesenheit oder das Fehlen von Chrom und den Phosphaten und Oxalaten der Erdalkalimetalle modifiziert. Infolgedessen ist es notwendig, sich von dem Vorhandensein derselben zu überzeugen. Die Anwesenheit von Chrom giebt sich durch die Phosphorsalzperle oder die tiefgrüne resp. violette Ionenfarbe der salzsauren Lösung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe zu erkennen. Oxalsäure wird nachgewiesen dadurch, dass eine kleine Menge des Schwefelammoniumniederschlages mit koncentrierter Sodalösung gekocht wird; in dem mit Essigsäure versetzten Filtrat entsteht durch $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen ein Niederschlag. Phosphorsäure wird erkannt, indem ein kleiner Teil des Schwefelammoniumniederschlages in Salpetersäure gelöst mit Ammoniummolybdat einen gelben Niederschlag giebt.

Zu dem Filtrat der Metallsulfide der Schwefelwasserstoffgruppe werden $NH_4^{\cdot}$-Ionen, Ammoniak und Schwefelammonium gesetzt, wodurch ausfallen:

NiS	CoS	MnS, ZnS, FeS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Phosphate und Oxalate von Erdalkalimetallen
unlöslich durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen bei schwacher Erwärmung. (Der Rückstand giebt eine rotgelbe Phosphorsalzperle, wenn nur Nickel und kein Kobalt, eine blaue, wenn Kobalt auch neben Nickel anwesend ist.)		löslich durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen (1 Tl. Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 5 Tl. Wasser) bei schwacher Erwärmung s. S. 103, 104, 105.

löslich in $H^{\cdot}$-Ionen-haltigen oxydierenden Mitteln (Königswasser). Es entstehen:

$Ni^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$

Trennung I: Nach dem Neutralisieren der überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen werden CN'-Ionen, bis zum Lösen des anfangs entstehenden Niederschlages, und ClO'- oder BrO'-Anionen (letztere aus Bromwasser und Natronlauge gebildet) hinzugefügt und gekocht: schwarzer Niederschlag Ni_2O_3. Nach dem Eindampfen des Filtrats mit Salpetersäure und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser werden durch OH'-Ionen Kobalt-Ionen nachgewiesen.

Trennung II: $Ni^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$

Nach dem Eindampfen mit Königswasser wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit konc. Essigsäure und NO_2'-Ionen versetzt: $K_3Co(NO_2)_6$. Der Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen filtriert und durch OH'-Ionen im grünen Filtrat grünes $Ni(OH)_2$ gefällt.

Trennung III: $Ni^{\cdot\cdot}$ $Co^{\cdot\cdot}$

Aus der neutralisierten Lösung fällen Persulfate (S_2O_8''-Anionen) beim Kochen nach einigen Minuten schwarzes Co_2O_3. Nachweis des Ni im Filtrat siehe II.

Teil II.

Trennung der Metalle Cr, Al, Fe, Zn, Mn (bei Anwesenheit von Oxalaten und Phosphaten).

Sind im Schwefelammoniumniederschlag **Oxalate** vorhanden, so wird die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft und gelinde geglüht, wodurch die Oxalate in Karbonate übergehen. Sind **Phosphate nicht** anwesend, so wird der Glührückstand in Salzsäure gelöst und mit Schwefelammonium von Neuem gefällt. Der **Niederschlag** und das die vorher als Oxalate mitgefällten Erden enthaltende **Filtrat** werden nach S. 104, 105 und S. 106—108 untersucht. Sind dagegen **Phosphate** anwesend, so wird die salzsaure Lösung des Schwefelammoniumniederschlages — bei **gleichzeitiger Anwesenheit von Oxalaten** die salzsaure Lösung des Glührückstandes — nach folgender Methode behandelt. Die salzsaure Lösung enthält:

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ($Fe^{\cdot\cdot}$) $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ PO_4''' $Ba^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$

Durch Kochen mit konc. Salpetersäure werden etwa vorhandene Ferroionen in Ferriionen übergeführt und in einer Probe durch Ferrocyanionen nachgewiesen. Die Hauptmenge der Lösung wird durch vorsichtigen Zusatz von festem Na_2CO_3 neutralisiert, bis ein ganz geringer Niederschlag entsteht, der in wenig Tropfen Essigsäure gelöst wird. Ein Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ muss eine rote Färbung hervorrufen; tritt dieselbe nicht ein, so sind nur ungenügende Mengen von Ferriionen anwesend, die dann in der Form von Eisenchloridlösung hinzugefügt werden, bis die Flüssigkeit rot erscheint. Beim Kochen

fallen aus:

Phosphate und basische Acetate von Eisen, Aluminium, Chrom.*)

Beim Ausziehen mit OH'-Ionen und Alkali-Ionen enthaltenden Flüssigkeiten

- bleibt ungelöst: das Eisen
- werden gelöst: CrO_3''' AlO_2'.
  Beim Kochen fällt aus $Cr(OH)_3$. Im angesäuerten Filtrat durch Ammoniak $Al(OH)_3$.

bleiben gelöst:

$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$*) $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ $Ba^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$, durch $NH_4^{\cdot}$-Ionen, Ammoniak und Schwefelammonium

- fallen aus: $Cr(OH)_3$ MnS ZnS
  Trennung s. S. 105.
- bleiben gelöst: $Ba^{\cdot\cdot}$ $Sr^{\cdot\cdot}$ $Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$.
  Trennung s. S. 106—108.

*) Chrom ist grösstenteils im Niederschlage, in kleinen Mengen jedoch auch im Filtrat.

Teil III.

Trennung der Metalle Cr, Al, Fe, Zn, Mn bei Abwesenheit von Oxalaten und Phosphaten

a) Abwesenheit von Chrom.

Die salzsaure Lösung ist fast farblos und enthält:

$Fe^{\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$

Durch Kochen mit konc. Salpetersäure werden die Ferroionen in Ferriionen verwandelt. Die überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen werden neutralisiert durch vorsichtigen Zusatz von festem Na_2CO_3, bis ein ganz geringer Niederschlag entsteht, der in wenigen Tropfen Essigsäure löslich ist. Beim Kochen mit Natriumacetat

fallen aus	bleiben gelöst
$Fe(OH)_2C_2H_3O_2$ $Al(OH)_n(C_2H_3O_2)_{3-n}$	$Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$
löslich in $H^{\cdot}$-Ionen. Durch überschüssige OH' bei Gegenwart von $Na^{\cdot}$-Ionen fällt aus *$Fe(OH)_3$* in Lösung bleibt AlO_2'. Beim Ansäuern und Zusatz von Ammoniak fällt aus *$Al(OH)_3$*.	durch die S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs fällt aus *ZnS*. Im Filtrat fällt durch die S''-Anionen von Schwefelammonium *MnS*.

Teil IIIa.

Trennung der Metalle Cr, Al, Fe, Zn, Mn bei Abwesenheit von Oxalaten und Phosphaten
b) Anwesenheit von Chrom.

Die salzsaure Lösung ist grün oder violett gefärbt und enthält:

$Fe^{\cdot\cdot}$ $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ $Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$

Durch Kochen mit konc. Salpetersäure werden die Ferroionen in Ferriionen verwandelt und die überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen vorsichtig neutralisiert. Durch die in geschlämmtem **Baryumkarbonat** vorhandenen OH'-Ionen

fallen aus

$Fe(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $Al(OH)_3$ neben überschüssigem $BaCO_3$.

I. Der Rückstand wird mit Natronlauge **gekocht**. Hierdurch

- **bleiben ungelöst:** $Fe(OH)_3$ $Cr(OH)_3$ $BaCO_3$. Der Rückstand wird getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser
  - **bleibt ungelöst:** $Fe(OH)_3$ $BaCO_3$. Nach dem Lösen durch $H^{\cdot}$-Ionen fällt durch Ammoniak *$Fe(OH)_3$*.
  - **wird gelöst:** CrO_4''. Nach dem Ansäuern fällt durch $Pb^{\cdot\cdot}$ *$PbCrO_4$*.
- **werden gelöst:** AlO_2'. Nach dem Ansäuern fällt durch Ammoniak *$Al(OH)_3$*.

II. Der Rückstand wird mit **kalter** Natronlauge behandelt; es

- **bleiben ungelöst:** $Fe(OH)_3$ $BaCO_3$. Trennung s. I
- **gehen in Lösung:** CrO_2' AlO_2'. beim Kochen fällt aus *$Cr(OH)_3$*, im Filtrat durch Neutralisation oder $NH_4^{\cdot}$-Salz *$Al(OH)_3$*.

gelöst bleiben

$Mn^{\cdot\cdot}$ $Zn^{\cdot\cdot}$ nebst neugebildeten $Ba^{\cdot\cdot}$.

Letztere werden durch SO_4'' gefällt. Im Filtrat fällt durch viel OH'-Ionen bei Gegenwart von $Na^{\cdot}$-Ionen nur *$Mn(OH)_2$*.

Im Filtrat fällt durch die S''-Anionen des Schwefelwasserstoffs *ZnS*.

Ammoniumkarbonatgruppe.

Das Filtrat vom Schwefelammoniumniederschlage (das bei Gegenwart von Nickel durch kolloidal gelöstes Sulfid braun und trübe erscheint) wird zur Hälfte eingedampft, mit $H^{\cdot}$-Ionen angesäuert (wenige Tropfen Salzsäure) und aufgekocht. Der ausgeschiedene Schwefel (und NiS) wird abfiltriert und bei Gegenwart von $NH_4^{\cdot}$-Ionen durch Kochen mit CO_3''-Ionen ausgefällt: (die CO_3-Ionen werden, da im Filtrat von diesem Niederschlage auf $Na^{\cdot}$- und $K^{\cdot}$-Ionen geprüft wird, in Form von Ammoniumkarbonat zugeführt)

$BaCO_3$ $\qquad$ $SrCO_3$ $\qquad$ $CaCO_3$

(eine Probe dieses Niederschlages wird durch $H^{\cdot}$-Ionen gelöst und mit Gypswasser versetzt; entsteht sofort ein Niederschlag, so deutet es auf Anwesenheit von $Ba^{\cdot\cdot}$, entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, auf $Sr^{\cdot\cdot}$, entsteht kein Niederschlag, auf $Ca^{\cdot\cdot}$)

I. Trennung:

fällt aus: $BaCrO_4$ gelb

löslich in Essigsäure; durch Cr_2O_7''-Ionen bleiben gelöst:

$Sr^{\cdot\cdot}$ $\qquad$ $Ca^{\cdot\cdot}$

durch CO_3''-Anionen fallen wieder aus

$SrCO_3$ $\qquad$ $CaCO_3$

löslich in $H^{\cdot}$-Ionen.

Durch Ammoniumsulfat fällt aus $SrSO_4$.

Im Filtrat durch C_2O_4''-Anionen fällt CaC_2O_4.

II. Trennung:

$BaCO_3$ | $SrCO_3$ | $CaCO_3$

löslich in Salpetersäure zu $Ba^{••}$-, $Sr^{••}$-, $Ca^{••}$-Ionen. Beim Eindampfen bleiben die Nitrate zurück; von diesen ist in absolutem Alkohol beim Erwärmen

unlöslich: *Ba (NO₃)₂*, *Sr (NO₃)₂* — löslich: $Ca^{••}$.

Die beiden Nitrate werden mit viel NH_4Cl gelinde geglüht, wodurch die Chloride entstehen; in absolutem Alkohol ist

unlöslich: *$BaCl_2$* (Nachweis: Flamme)

löslich: $Sr^{••}$ (Nachweis: Flamme).

$Ca^{••}$: Nachweis durch Eindampfen, Zusatz von Wasser und C_2O_4''-Ionen.

III. Trennung:

$BaCO_3$ | $SrCO_3$ | $CaCO_3$

gelöst in möglichst wenig $H^•$-Ionen zu neutraler Lösung. Durch Zusatz einer Lösung von SO_4''-Ionen fällt $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, durch viel CO_3'' entsteht:

$BaSO_4$ unlöslich in $H^•$-Ionen

$SrCO_3$, $CaCO_3$ löslich in $H^•$-Ionen. Trennung s. I oder II.

Gruppe des Magnesiums und der Alkalien.

Zu einer Probe des Filtrates vom Ammoniumkarbonatniederschlage werden PO_4'''-Ionen gesetzt. Entsteht hierdurch ein Niederschlag ($Mg\,NH_4\,PO_4$), so beweist dies die Anwesenheit von Magnesium.

Um auf Alkalien zu prüfen, muss das Magnesium aus dem Hauptteil der Flüssigkeit ausgefällt werden, aber ohne dass Alkaliionen in die Lösung gebracht werden. Es geschieht die Ausfällung durch OH'-Ionen, die an $Ba^{\cdot\cdot}$- oder $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen gebunden sind. Zu dem Zwecke wird die Lösung zunächst eingedampft und zur Vertreibung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser gelöst und mit Barytwasser oder Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Der Niederschlag der Hydroxyde wird abfiltriert, und die gelösten $Ba^{\cdot\cdot}$- resp. $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen werden durch SO_4''- (resp. C_2O_4''-) Ionen gefällt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung eingedampft und geglüht. Bei Anwesenheit von Kalium- oder Natriumsalzen giebt der Glührückstand die charakteristischen Flammenfärbungen. In der Lösung des Rückstandes befinden sich $Na^{\cdot}$ $K^{\cdot}$

Die eine Hälfte der möglichst koncentrierten Lösung wird mit $H_2Sb_2O_7''$-Anionen versetzt: Niederschlag $Na_2H_2Sb_2O_7$

Die andere Hälfte der Lösung wird mit $HC_4H_4O_6'$-Anionen versetzt: Niederschlag $KHC_4H_4O_6$

Nachweis von Ammonium.

Ammonium wird in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen, indem dieselbe unter Zusatz von OH'-Ionen erwärmt und das entweichende Gas durch seine Reaction, seinen Geruch und die Nebelbildung mit Säuren als Ammoniak erkannt wird.

Trennungstabellen zur Schwefelwasserstoffgruppe.

durch H_2S	HgS	PbS	Ag_2S	Bi_2S_3	CuS	CdS
durch gelbes $(NH_4)_2S$	HgS	PbS	Ag_2S	Bi_2S_3	CuS	CdS
durch HNO_3	HgS	$Pb^{\cdot\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$
durch SO_4''		$PbSO_4$	$Ag^{\cdot}$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$
durch Cl'			$AgCl$	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cd^{\cdot\cdot}$
durch viel Ammoniak				$Bi(OH)_3$	$Cu(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	$Cd(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$
durch CN' und Schwefelwasserstoff					$Cu(CN)_4''$	CdS

durch H_2S	As_2S_3	As_2S_5	Sb_2S_3	Sb_2S_5	SnS	SnS_2
durch gelbes $(NH_4)_2S$	AsS_4'''		SbS_4'''		SnS_2''	
d. $H^{\cdot}$	As_2S_5		Sb_2S_5		SnS_2	
durch konc. Salzsäure	As_2S_5		$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$		$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	
durch Zink			Sb		Sn	
durch verd. Salzs.			Sb		$Sn^{\cdot\cdot}$	

II. Trennung von $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$

durch H_2S	CuS	CdS
durch verd. H_2SO_4	CuS	$Cd^{\cdot\cdot}$

II. Trennung v. Arsen, Zinn u. Antimon

	AsS_4'''	SbS_4'''	SnS_2''
durch $H^{\cdot}$	As_2S_5	Sb_2S_5	SnS_2
durch Ammoniumkarbonatlösg.	AsO_4''' u. AsS_4'''	Sb_2S_5	SnS_2
durch konc. Salzs.		$Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$Sn^{\cdot\cdot}$

III. Trennung v. Arsen, Zinn und Antimon

	Sb_2S_5	As_2S_5	SnS_2
durch HNO_3 und nachher NaOH	SbO_4'''	AsO_4'''	SnO_3''
	$Na_2H_2Sb_2O_7$	AsO_4'''	SnO_3''
durch $H^{\cdot}$ und H_2S		As_2S_5	SnS_2

Trennungstabellen zur Schwefelammoniumgruppe I.

		Ni	Co	Mn	Zn	Fe	Al	Cr	
	durch $(NH_4)_2S$:	**NiS**	**CoS**	**MnS**	**ZnS**	**FeS**	**$Al(OH)_3$**	**$Cr(OH)_3$**	**Phosphate Oxalate d. Erdalkalien**
I.	durch wenig $H^{\cdot}$-Ionen:	**NiS**	**CoS**	*$Mn^{\cdot\cdot}$*	*$Zn^{\cdot\cdot}$*	*$Fe^{\cdot\cdot}$*	*$Al^{\cdot\cdot\cdot}$*	*$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$*	*Erdalkali-Ionen*
	durch viel $H^{\cdot}$-Ionen:	*$Ni^{\cdot\cdot}$*	*$Co^{\cdot\cdot}$*	Trennung der vorigen nach Kochen mit konc. HNO_3 und neutralis. m. Na_2CO_3					Bei Abwesenheit von PO_4''', C_2O_4''
	durch CN′ u. Oxydation mit ClO′ oder BrO′:	**Ni_2O_3**	*$Co(CN)_6'''$*						
	dch. Eindampfen m. HNO_3:		*$Co^{\cdot\cdot}$*						
	durch OH′:		**$Co(OH)_2$**	*$Mn^{\cdot\cdot}$*	*$Zn^{\cdot\cdot}$*	**$Fe(OH)_2C_2H_3O_2$**	**$Al(OH)n(C_2H_3O_2)_{3-n}$**		I.*) Kochen mit $NaC_2H_3O_2$
II.		**NiS**	**CoS**	*$Mn^{\cdot\cdot}$*	*$Zn^{\cdot\cdot}$*	**$Fe(OH)_3$**	**$Al(OH)_3$**	**$Cr(OH)_3$**	II.**) mit $BaCO_3$
	Eindampfen mit Königswasser, lösen in H_2O + Essigsäure mit NO_2'-Ionen:	*$Ni^{\cdot\cdot}$*	**$K_3Co(NO_2)_6$**	Trennung durch H_2S in essigsaur. Lösung od. durch OH′ (s. S. 111)		Trennung durch NaOH (s. S. 111).			
III.		**NiS**	**CoS**						
	lösen in starker HCl und genaues Neutralisieren:	*$Ni^{\cdot\cdot}$*	*$Co^{\cdot\cdot}$*						
	Kochen mit $(NH_4)_2S_2O_8$:	*$Ni^{\cdot\cdot}$*	**Co_2O_3**						

*) Bei Abwesenheit von Cr.
**) Bei Anwesenheit von Cr.

Trennungstabelle zur Schwefelammoniumgruppe II.

	Oxalate	Phosphate	Fe S	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$			Mn S	Zn S				
Lösung in HCl eindampfen u. schwach glühen, dann lösen in konc. HNO_3:	NO_3'	HPO_4''	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$			$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$
Neutralisation mit festem Na_2CO_3, Zusatz von Essigs. und $NaC_2H_3O_2$; bei fehlender Rotfärbung zusetzen $FeCl_3$ und Kochen:		$FePO_4$	$Fe(OH)_2$-$C_2H_3O_2$	$Al(OH)_n$-$(C_2H_3O_2)_{3-n}$	$Cr(OH)_n$-$(C_2H_3O_2)_{3-n}$	und	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$
						$(NH_4)_2S$	$Cr(OH)_3$	Mn S	Zn S	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$
Natriumhydroxyd:		Fe { PO_4, $(OH)_3$ }		AlO_2'	CrO_2'	$H^{\cdot}$	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	Trennung s. S. 112.			
beim Kochen durch Hydrolyse:				AlO_2'	$Cr(OH)_3$	$BaCO_3$	$Cr(OH)_3$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$				
						I. Essigsäure H_2S		$Mn^{\cdot\cdot}$	Zn S				
						II. viel OH'		$Mn(OH)_2$	ZnO_2''				

Trennungstabelle zur Ammoniumkarbonatgruppe.

durch CO_3''	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch Essigsäure	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch CrO_4''	$BaCrO_4$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch schwefelsaures Ammonium		$SrSO_4$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch C_2O_4''			CaC_2O_4

durch CO_3''	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch $H^{\cdot}$- und NO_3'-Ionen nach dem Eindampfen	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$
durch abs. Alkohol	$Ba(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch NH_4Cl und abs. Alkohol		$Sr^{\cdot\cdot}$	

durch CO_3''	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch $H^{\cdot}$-Ionen	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$
durch SO_4'' u. CO_3''	$BaSO_4$	$SrCO_3$	$CaCO_3$
durch $H^{\cdot}$-Ionen	$BaSO_4$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$

Tabelle zur Erkennung und Trennung der häufigsten Anionen.

Die Substanz wird:

1. mit verdünnter HNO_3 gekocht: es entsteht

CO_2	Aufbrausen, Trübung eines Kalkwassertropfens;
SO_2	Aufbrausen, stechender Geruch;
N_2O_3	Aufbrausen, rotbraune Dämpfe, Geruch;
H_2S	Geruch, Schwärzung von Bleiacetatpapier, S-Abscheidung in der Lösung;
HCN	Geruch } häufig durch die anderen verdeckt, specielle Nachweise s. w. u.
$C_2H_4O_2$	Essiggeruch } häufig durch die anderen verdeckt, specielle Nachweise s. w. u.

2. mit konc. Sodalösung gekocht, wodurch alle Kationen ausser den Alkalien als Karbonate resp. Hydroxyde ausfallen und abfiltriert werden. Das Filtrat enthält sämtliche Anionen und das überschüssige CO_3''. Durch Ansäuern mit HNO_3 entweicht CO_2, und SiO_2 fällt aus, nachweisbar durch die Phosphorsalzperle.

Das Filtrat wird ammoniakalisch gemacht:

3. mit $Ca(NO_3)_2$-Lösung fallen:

F'	als CaF_2	unlöslich in Essigsäure;	in verd. HCl	unlöslich
C_2O_4''	CaC_2O_4	unlöslich in Essigsäure;	in verd. HCl	löslich, durch NH_3 wiedererscheinend, entfärbt $KMnO_4$-Lösung

CN'	$Ca(CN)_2$	löslich in Essigsäure	durch Erwärmen mit $Fe^{\cdot\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} + OH'$, und nachfolgendem Ansäuern: **Berliner Blau**
$C_4H_4O_6''$	$CaC_4H_4O_6$	löslich in Essigsäure	durch $K^{\cdot}$-Ionen in konc. Lösung: **Weinstein**; im Filtrat hiervon
$HAsO_3''$	$CaHAsO_3$	löslich in Essigsäure	durch H_2S sofort in der Kälte: As_2S_3; im Filtrat
$HAsO_4''$	$CaHAsO_4$	löslich in Essigsäure	durch H_2S langsam in der Wärme: $S_2 + As_2S_3$; im Filtrat
HPO_4''	$CaHPO_4$	löslich in Essigsäure	durch Ammonmolybdat: gelber Niederschlag; oder durch $Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + OH'$: $MgNH_4PO_4$.

4. Im Filtrat von 3) fällt durch $Ba(NO_3)_2$-Lösung:

$CrO_4''(Cr_2O_7'')$ als $BaCrO_4$ gelb, löslich in HCl, die gelbe Farbe der Lösung wird durch Kochen mit Alkohol grün.

SO_4''	als $BaSO_4$	unlöslich in HCl;	beim Glühen	beständig, nach dem Glühen in HCl unlöslich
SiF_6''	$BaSiF_6$	unlöslich in HCl;	beim Glühen	SiF_4 entwickelnd; scheidet im Wassertropfen SiO_2 ab, das rückständige BaF_2 ist in HCl löslich.

5. Das Filtrat von 4. wird mit HCl genau neutralisiert; sodann fällt durch $Zn(NO_3)_2$-Lösung:

$Fe(CN)_6'''$	als $Zn_3(FeCy_6)_2$	braungelb	durch OH' gelöst	Braunfärbung
$Fe(CN)_6''''$	Zn_2FeCy_6	weiss	giebt mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. $H^{\cdot}$	Berliner Blau

6. Man prüft

einige Tropfen des Filtrats von 5. mit möglichst wenig $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$

Rotfärbung: $\left\{\begin{matrix} Fe(CNS)_3 \\ Fe(C_2H_3O_2)_3 \end{matrix}\right\}$ beim Erwärmen $\left\{\begin{matrix} \text{beständige Rotfärbung} \\ \text{Niederschlag und helle Lösung} \end{matrix}\right.$

einen zweiten Tropfen beim Fehlen von CNS' mit $Ag^{\cdot}$ auf die Halogene; entsteht ein Niederschlag oder ist CNS' vorhanden, so untersucht man auf Cl', Br', J', indem man

den einen Teil der Lösung mit CS_2 und wenig Chlorwasser versetzt:

J' Violettfärbung; verschwindet durch } viel

Br' Braunfärbung; beständig in } Chlorwasser

der andere Teil wird mit $K_2Cr_2O_7$ zur Trockne eingedampft, geschmolzen, und die kalte Schmelze mit konc. H_2SO_4 destilliert; Auftreten öliger brauner Tropfen von CrO_2Cl_2, mit Wasser CrO_4 bildend: Cl'.

7. Ein koncentrierter wässeriger Auszug der ursprünglichen Substanz wird mit konc. H_2SO_4 und festem Eisenvitriol oder in der Kälte dargestellter $Fe^{\cdot\cdot}$-Lösung versetzt; eine Braunfärbung zeigt die Anwesenheit von NO_3'.

Die vorstehenden Anionen schliessen sich in einer Lösung vielfach aus, indem sie wegen gegenseitiger Oxydationen und Reductionen nebeneinander unbeständig sind, z. B. die Paare SO_3'' und S''; SO_3'' und NO_2'; NO_2' und CN'; NO_2' und S''; NO_2' und J'; NO_2' und $HAsO_3''$; S'' und $HAsO_4''$ etc. Der Analysengang wird hierdurch immer vereinfacht, worauf zu achten ist.